



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA EM ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES COMPÓSITAS E SUA
AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA: UTILIZAÇÃO E
REUTILIZAÇÃO**

Doutoranda: Joseane Damasceno Mota

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE
2017

Joseane Damasceno Mota

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES COMPÓSITAS E SUA
AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA: UTILIZAÇÃO E
REUTILIZAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M917p Mota, Joseane Damasceno.
 Preparação de membranas tubulares compósitas e sua avaliação na separação de emulsão óleo/água : utilização e reutilização / Joseane Damasceno Mota. – Campina Grande, 2017.
 143 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
 "Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".
 Referências.

1. Membranas Poliméricas e Compósitas. 2. Sinterização. 3. Argila Chocolate B. 4. Zeólita Mordenita. 5. Separação Emulsão Óleo/Água. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 666.3:678.6(043)

Joseane Damasceno Mota

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS TUBULARES COMPÓSITAS E SUA
AVALIAÇÃO NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA: UTILIZAÇÃO E
REUTILIZAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Campina Grande, como requisito para
a obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.

Aprovado em: 05 / 10 / 2017

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno
(PPGEQ/UAEQ/CCT/UFCG)



Profa. Dra. Antonielly dos Santos Barbosa
Examinadora Interna
(PPGEQ/UAEQ/CCT/UFCG)



Profa. Dra. Ligia Maria Ribeiro Lima
Examinadora Externa
(DESA/UEPB)



Prof. Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo
(UA/CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE
2017

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

Artigos de Revista Submetidos

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F.; LEITE, R. C. N.; _ _ CARVALHO, L. H. **Preparation and application of tubular membranes: polymeric (UHMWPE) and hybrids (Organophilic Clay/UHMWPE and Zeolite Mordenite/UHMWPE) in the treatment of oily effluents.** Materials Research Journal Ibero-Americana de Materiais, 2017.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, M. F.; SILVA, F. **Preparation, characterization and membranes composite tubulares application de membranas compósitas tubulares compostas por nanocompósitos.** Materials Science Fórum, 2017.

Artigos completos publicados em periódicos

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Removal of Toxic Substances (Pb^{2+} and Zn^{2+}) in Water Using Clay as Natural Smectite Bofe Adsorbent.** Materials Science Forum (Online), v.820, p.535 - 538, 2015.

SOUZA, R. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of Chocolate Clay Removal of Lead in B (Pb^{2+}) System in Finite Bath.** Materials Science Forum (Online), v.805, p.279 - 283, 2014.

MOTA, J. D.; SOUZA, R. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Study and Characterization of Chocolate B Clay on Adsorption of Heavy Metals (Lead and Zinc) in Bath Finite System.** Materials Science Forum (Online), v.798, p.582 - 587, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; OLIVEIRA, L. A.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Aplicação de argilas esmectíticas na adsorção de efluentes petrolíferos em sistema de banho finito.** In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Campina Grande PB, 2016.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Avaliação da remoção de metal pesado em efluentes sintéticos utilizando argilas: Bofe e Brasgel como adsorventes.** In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Campina Grande/PB, 2016.

MOTA, J. D.; VASCONCELOS, P. N. M.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo do potencial adsortivo de argila natural na remoção de cátions divalentes (Cd^{2+} e Ni^{2+}) em solução aquosa.** In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Campina Grande/PB, 2016.

SILVA, E. L.; ARAUJO, I. N.; OLIVEIRA, L. A.; LIMA, E. G.; MOTA, J. D. **Estudo comparativo entre as argilas policatiônica (verde dura) e sódica (BSN 02) na remoção de corante em sistema de banho finito.** In: XI Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Aracaju/SE 2016.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Modificação térmica de argila Brasgel visando sua utilização na adsorção de níquel em sistema de banho finito.** In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Aracaju/SE, 2016.

CUNHA, R. S. S.; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, J. D. **Desenvolvimento de organo-materiais destinados a separação de emulsão óleo água** In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro/RJ, 2015.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; LIMA, W. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Tratamento de efluentes contaminados com Pb^{2+} utilizando argilas naturais nacionais**. In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, 2015.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F.; BEZERRA JUNIOR, A. C. **Estudo da adsorção de íons cádmio utilizando as argilas naturais brasgel e chocolate B**. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra do Coqueiros – SE, 2015.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; BEZERRA JUNIOR, A. C. **Síntese de membranas compósitas polímero/argila: avaliação da permeabilidade e remoção de óleo** In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra do Coqueiros – SE, 2015.

MOTA, J. D.; SOUZA, R. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Adsorção de íons metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) provenientes de efluentes sintéticos pela argila chocolate B modificada termicamente**. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá/SP, 2014.

MOTA, J. D.; SOUZA, R. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo comparativo da adsorção de chumbo (Pb^{2+}) pelas argilas esmectíticas chocolate B e bofe em sistema de banho finito**. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá/SP, 2014.

SOUZA, R. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização e avaliação da argila bofe na remoção de íons metálicos em efluentes**. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá/SP, 2014.

SOUZA, R. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de adsorção em sistema de banho finito**. In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá/SP.

MOTA, J. D.; SOUZA, R. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Análise estatística da adsorção de íons Pb^{2+} pela argila chocolate B (natural e modificada) avaliando os efeitos da concentração inicial e ph em sistema de banho finito**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC, 2014.

SOUZA, R. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção e aplicação de argilas modificadas na capacidade de adsorção de efluente petrolífero**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC, 2014.

SOUZA, R. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação e aplicação de organo-mineral como adsorvente de óleo/água: avaliando os efeitos de diferentes modificadores orgânicos (cloreto de cetil trimetil amônio e cloreto de alquil dimetil benzil amônio)**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC, 2014.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. **caracterização e aplicação**

da argila esmectítica chocolate B natural e modificada termicamente na adsorção de chumbo. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves/RS, 2014.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. **Remoção de substâncias tóxicas (Pb²⁺ e Zn²⁺) em água utilizando a argila esmectítica bofe natural como adsorvente.** In: 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; LEITE, R. C. N.; RODRIGUES, M. G. F.; CARVALHO, L. H.; LIMA, I. N. L. **Desempenho de membrana sinterizada de PEUAPM na remoção de óleo: efeito da incorporação de argila organofílica.** In: XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP)/XII Ibero American Congress on Polymers (CIP), Porto de Galinhas/PE, 2014.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Estudo comparativo da modificação de membranas tubulares PEUAPM com adição de argilas organofílicas destinadas a separação de emulsões óleo/água.** In: XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP)/XII Ibero American Congress on Polymers (CIP), Porto de Galinhas/PE, 2014.

PONTES JUNIOR, A. L.; SOUZA, R. S; MOTA, J. D.; LEITE, R. C. N.; RODRIGUES, M. G. F; CARVALHO, L. H. **influence of bofe clay addition on the performance of sintered UHMWPE membranes for oil/water separation.** In: 2 nd Brazilian Conference on Composite Materials, São José dos Campos/SP, 2014.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Obtenção e avaliação de membranas tubulares de nanocompósitos polímero/zeólita.** In: 10º Encontro de Catálise Regional 1 – SBCat, Recife/PE, 2014

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Sinterização de membranas tubulares PEUAPM e PEUAPM/Argila visando sua aplicação na remoção de efluentes oleosos.** In: 10º Encontro de Catálise Regional 1 – SBCat, Recife/PE, 2014.

Resumos publicados em anais de congressos

MOTA, J.D.; CUNHA, R.S.S.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M.F.; LEITE, R.C.N.; DE CARVALHO, L.H. **Preparação e aplicação de membranas tubulares compósitas polímero/argila e polímero/zeólita no tratamento de efluentes oleosos.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22 CBECIMAT), Natal/RN, 2016.

LIMA, E. G.; ARAUJO, I. N. ; MOTA, J. D.; SILVA, E. L.; OLIVEIRA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Utilização de argila natural policatiônica (verde dura) na remoção de corante amarelo reativo em sistema de banho finito.** In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindoia/SP, 2016.

CUNHA, R.S.S.; MOTA, J.D.; RODRIGUES, M.G.F.; MOTA, M.F.; SILVA, F. M. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas compósitas tubulares**

compostas por nanocompósitos. In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindoia/SP, 2016.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo cinético da adsorção do metal pesado cádmio com a utilização da argila natural brasgel como adsorvente.** In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindoia, 2016.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Effect of heat treatment on the clay b chocolate for use as adsorbent in effluents contaminated by heavy metals.** In: XXIII International Materials Research Congress, Cancun, 2014.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of chemistry chocolate b clay modified and natural acid aiming its use in removal of heavy metals.** In: XXIII International Materials Research Congress, Cancun, 2014.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Comparative study of the removal of metal ions (Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) synthetic in wastewater using natural clay bofe.** In: XXIII International Materials Research Congress, Cancun, 2014.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Characterization of natural Brazilian clay mineral and evaluation on removal of metal ions Pb^{2+} and Cd^{2+} .** In: XIII Encontro da SBPMat, João Pessoa/PB, 2014.

MOTA, J. D. ; CUNHA, R. S. S. ; RODRIGUES, M. G. F. **Organic modification of a brazilian clay mineral and its adsorption capacity to petroleum solvent.** In: XIII Encontro da SBPMat, João Pessoa/PB, 2014.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço imensamente a DEUS, pois a conclusão deste trabalho é graças a sua infinita bondade e misericórdia. Deus sempre me acompanha em todos os momentos, me protegendo, me dando força, paciência e perseverança. Minha gratidão e adoração a ti serão eternas.

À minha mãe, Luzia Mota, por todos os ensinamentos, apoio e amor os quais me fazem ser o que sou hoje. Sempre acreditou em mim, fortalecendo nos momentos que pensei não mais seguir. Por respeitar minhas decisões e ser minha principal incentivadora. Se eu cheguei até aqui, foi para senhora.

Aos meus anjinhos Samuel e Daniel, os quais fazem meus dias mais leves e lindos, encorajando-me diariamente na busca de um futuro melhor.

Ao meu esposo Raphael por toda paciência, cumplicidade e amor, me apoiando durante essa longa jornada em todos os momentos. Obrigada por ser meu melhor amigo e companheiro, além de futuro colega de profissão.

Aos meus irmãos Luciêne e Giovane por todo amor e companheirismo, sempre me motivando em tudo que faço.

À minha orientadora Meiry Gláucia pela confiança e acolhimento durante todo mestrado e doutorado, pelos valiosos ensinamentos transmitidos sempre com muita paciência e dedicação.

À professora Lígia Maria pela honra de tê-la na participação deste trabalho e por todo carinho e apoio ao longo da minha vida acadêmica.

Aos professores Antonielly e Luís pelas contribuições, aceitando participar deste trabalho como examinadores internos.

Aos meus amigos Rochélia, Elaine, Luana, Cristiana, Fabiana, Antonielly, Erivaldo, Kelma, Jamilton, Tânia, Daiane, Sidvânia, Ivone pela amizade, carinho e companheirismo de sempre.

A toda a equipe do LABNOV por toda convivência e aprendizado de sempre.

Ao Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, em especial, a pessoa de Romulo Charles e a professora Laura Hecker de Carvalho, os quais foram fundamentais no desenvolvimento desta pesquisa.

A Maricé, secretária da Pós-Graduação em Engenharia Química pelo carisma e ajuda de sempre.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado e à PETROBRAS pelo suporte financeiro ao LABNOV.

Meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram por mais essa realização em minha vida.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidas membranas tubulares poliméricas (Polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) por sinterização visando sua utilização e reutilização no processo de separação de emulsão óleo/água. O mesmo trata do efeito da incorporação de 1, 3 e 5% em massa de argila Chocolate B organofílica ou zeólita Mordenita e diferentes tempos de sinterização (60, 90 e 120 min) no desempenho de membranas a base de PEUAPM. O PEUAPM foi caracterizado por meio das técnicas de Difractometria de raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A argila Chocolate B natural e organofílica foi caracterizada por meio das técnicas de DRX, Capacidade de troca catiônica (CTC) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), MEV e Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), enquanto que a zeólita Mordenita foi caracterizada por DRX, FRX-ED e MEV. O DRX confirmou que o PEUAPM é um polímero semicristalino, assim como o MEV provou que este é composto basicamente por aglomerados de partículas com tamanhos diferentes. O TG evidenciou que as membranas poderão resistir a variações de temperaturas moderadas sem perder sua integridade estrutural. As técnicas de caracterização (DRX, FTIR, TG) evidenciaram a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila. A partir dos resultados obtidos para a síntese de zeólita mordenita confirmou que a sua obtenção foi efetiva com formação da zeólita mordenita em fase pura e cristalina. Foram realizados testes de resistência química, capacidade de absorção de água e porosidade, além de caracterização de DRX e MEV das membranas tubulares poliméricas e compósitas. Os resultados das membranas permitiram inferir que tanto a incorporação de argila Chocolate B quanto da zeólita Mordenita provocaram melhorias nas membranas compósitas, tendo em vista que pelo DRX houve a confirmação do processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila Chocolate B organofílica. Quando comparado com os resultados das membranas poliméricas, percebeu-se que as membranas tubulares compósitas apresentaram melhor estabilidade e resistência química e física com testes de capacidade de absorção de água, resistência química e porosidade. Verificou-se que a incorporação da argila Chocolate B organofílica e da zeólita Mordenita ocasionaram o aumento dos fluxos como também um acréscimo no percentual de rejeição (até 90,67%) das membranas quando comparadas com as membranas tubulares poliméricas. O processo de limpeza das membranas reutilizadas provou-se eficiente, com obtenção de mais de 99% de seu fluxo recuperado, assim como mais de 95% de seu potencial de rejeição restaurado. Dessa maneira, as membranas compósitas configuram-se como materiais promissores no tratamento de efluentes oleosos.

Palavras-chave: Membranas poliméricas e compósitas; sinterização; argila Chocolate B; zeólita Mordenita; separação emulsão óleo/água; reutilização.

ABSTRACT

In this work, polymeric tubular membranes (PEUAPM) and composites (PEUAPM/organophilic Chocolate B and PEUAPM/zeolite Mordenite) were produced by sintering for their use and reuse in the oil/water emulsion separation process. The same deals with the effect of the incorporation of 1, 3 and 5% by mass of organophilic Chocolate B clay or Mordenite zeolite and different sintering times (60, 90 and 120 min) in the performance of PEUAPM based membranes. The PEUAPM was characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TG) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The natural and organophilic Chocolate B clay was characterized by the techniques of XRD, Cation Exchange (CTC), Infrared Spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), Thermogravimetric (TG), SEM and X-ray Fluorescence Spectroscopy by Energy Dispersive (FRX-ED), while the Mordenite zeolite was characterized by DRX, FRX-ED and MEV. The XRD confirmed that PEUAPM is a semi-crystalline polymer, as well as SEM has proved that it is basically composed of particle agglomerates of different sizes. TG evidenced that membranes will be able to withstand moderate temperature variations without losing their structural integrity. Characterization techniques (XRD, FTIR, TG) evidenced the effective intercalation of the quaternary ammonium cations in the interlamellar layers of the clay. From the results obtained for the synthesis of mordenite zeolite confirmed that its obtaining was effective with formation of pure and crystalline phase mordenite zeolite. Tests of chemical resistance, water absorption capacity and porosity were performed, as well as characterization of XRD and MEV of polymeric and composite tubular membranes. The results of the membranes allowed to infer that both the incorporation of Chocolate B clay and the Mordenite zeolite caused improvements in the composite membranes, considering that by the XRD there was confirmation of the intercalation process of the polymer chains between the layers of the organophilic Chocolate B clay. When compared to the results of the polymer membranes, it was observed that the composite tubular membranes presented better stability and chemical and physical resistance with tests of water absorption capacity, chemical resistance and porosity. The incorporation of the organophilic Chocolate B clay and the Mordenite zeolite resulted in an increase in the fluxes as well as an increase in the rejection percentage (up to 90.67%) of the membranes when compared to the polymeric tubular membranes. The process of cleaning the reused membranes has proved to be efficient, obtaining more than 99% of its recovered flux, as well as more than 95% of its restored rejection potential. In this way, the composite membranes are configured as promising materials in the treatment of oily effluents.

Key words: Polymeric and composite membranes; Sintering; Chocolate B clay; Mordenite zeolite; Separating oil/water emulsion; Reuse.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	27
FIGURA 2 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de membranas.....	29
FIGURA 3 - Classificação de várias membranas poliméricas a partir de perspectivas microscópicas e macroscópicas.....	30
FIGURA 4 – Representação esquemática dos modos de filtração (frontal e tangencial).....	33
FIGURA 5 – Variação do fluxo de permeado com o tempo de operação aos fenômenos de polarização de concentração e incrustação para filtração com escoamento tangencial.....	33
FIGURA 6 – Estrutura química do etileno e polietileno.....	36
FIGURA 7 - Modelo de lamela cristalina do PEUAPM.....	37
FIGURA 8 – Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica (a) e da folha central octaédrica (b) da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	41
FIGURA 9 – Representação da estrutura da esmectita desidratada, as folhas são marcadas com T (tetraédricas) ou O (octaédricas) e d_{001} é o espaçamento basal.....	43
FIGURA 10 – Representação das unidades formadoras das zeólitas: tetraedros do tipo TO_4	44
FIGURA 11 – Estruturas de zeólitas.....	45
FIGURA 12 – Esquema de construção para a zeólita mordenita.....	48
FIGURA 13 – Diagrama representativo das etapas deste trabalho.....	59
FIGURA 14 – Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	60
FIGURA 15 – Argila Chocolate B Organofílica.....	61
FIGURA 16 – Zeólita Mordenita.....	61
FIGURA 17 – Diagrama das etapas de preparação da argila Chocolate B organofílica.....	62
FIGURA 18 – Comportamento da argila Chocolate B no processo de Organofilização: Sob agitação constante e aquecimento até 95°C (a); Ao final do processo de agitação sob resfriamento natural (b).....	63
FIGURA 19 – Diagrama representativo da síntese da zeólita Mordenita.....	64
FIGURA 20 – Síntese da zeólita Mordenita: agitação da mistura reacional (a); transferência do gel (b); colocados em estufa a 170°C (c).....	65
FIGURA 21 – Diagrama representativo das caracterizações dos materiais (PEUAPM, argila Chocolate B natural e organofílica e zeólita Mordenita).....	65
FIGURA 22 – Processo de sinterização das membranas: (a) Adição do pó no molde metálico tubular. (b) Conjunto levado ao forno pré-aquecido (210°C); (c) Retirada das membranas tubulares (d) Membranas tubulares catalogadas.....	73

FIGURA 23 – Processo de revestimento das membranas por PEBD: PEBD (a); PEBD e tolueno colocados em placa aquecedora a 110°C (b).....	73
FIGURA 24 – Dimensões da membrana tubular polimérica e híbrida.....	74
FIGURA 25 – Ensaio de resistência química das membranas tubulares poliméricas e compósitas.....	76
FIGURA 26 – Ensaio de porosidade das membranas tubulares poliméricas e compósitas.....	77
FIGURA 27 - Imagens ilustrativas do óleo lubrificante que foi utilizado para a preparação das emulsões óleo/água (a) e agitador de alta rotação (b).....	78
FIGURA 28 - Ilustração esquemática do sistema de fluxo contínuo que foi utilizado nos testes de separação de efluentes oleosos, em escala de laboratório.....	79
FIGURA 29 - Esquema do sistema de permeação em escala de bancada.....	79
FIGURA 30 – Amostras coletadas para quantificação do percentual de rejeição das membranas tubulares poliméricas e compósitas com concentração inicial, 30 e 60 minutos de permeação em sistema de fluxo contínuo.....	81
FIGURA 31 – Retrolavagem das membranas tubulares poliméricas e compósitas em fluxo de sistema contínuo.....	82
FIGURA 32 – Membranas tubulares poliméricas e compósitas antes (a) e depois (b) do processo de limpeza.....	83
FIGURA 33 – Difratoograma de raios X do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	84
FIGURA 34 – Micrografias do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	85
FIGURA 35 – Análise termogravimétrica do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	85
FIGURA 36 – Difratoogramas de raios X das argilas Chocolate B natural e organofílica.....	87
FIGURA 37 – Micrografias da argila Chocolate B natural.....	89
FIGURA 38 – Curvas de análises termogravimétricas das argilas Chocolate B natural e Organofílica.....	90
FIGURA 39 – Espectros na região do infravermelho da argila Chocolate B natural e Organofílica.....	91
FIGURA 40 – Difratoograma de raios X da Zeólita Mordenita.....	93
FIGURA 41 – Micrografias da Zeólita Mordenita.....	95
FIGURA 42 – Difratoogramas de raios X das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).....	96
FIGURA 43 - Difratoogramas de raios X das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) PEUAPM ACO 5% 60 min (a); PEUAPM ACO 5% 120 min (b); PEUAPM ACO 1% 60 min (c); PEUAPM ACO 1% 120 min (d); PEUAPM ACO 3% 90 min (e).....	97
FIGURA 44 - Difratoogramas de raios X das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) PEUAPM ZM 5% 120min (a); PEUAPM ZM 5% 60 min (b); PEUAPM ZM 1% 60 min (c); PEUAPM ZM 1% 120 min (d); PEUAPM ZM 3% 120 min (e).....	99

FIGURA 45 - Fotomicrografias obtidas por MEV da seção de superfície (S) e transversal (T) das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min) (a); PEUAPM (90min) (b); PEUAPM (120min).....	100
FIGURA 46 - Fotomicrografias obtidas por MEV da seção de superfície (S) e transversal (T) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) PEUAPM ACO 5% 60 min (a); PEUAPM ACO 5% 120 min (b); PEUAPM ACO 1% 60 min (c); PEUAPM ACO 1% 120 min (d); PEUAPM ACO 3% 90 min (e).....	101
FIGURA 47 - Fotomicrografias obtidas por MEV da seção de superfície (S) e transversal (T) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) PEUAPM ZM 5% 120min (a); PEUAPM ZM 5% 60 min (b); PEUAPM ZM 1% 60 min (c); PEUAPM ZM 1% 120 min (d); PEUAPM ZM 3% 120 min (e).....	102
FIGURA 48 – Testes de permeação de água (a) processo de separação por membranas (b) das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).....	109
FIGURA 49 – Testes de permeação de água (a) processo de separação por membranas (b) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica – PEUAPM ACO).....	110
FIGURA 50 – Testes de permeação de água (a) processo de separação por membranas (b) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita – PEUAPM ZM).....	111
FIGURA 51 – Percentuais de rejeição das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).....	112
FIGURA 52 – Percentuais de rejeição das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica).....	113
FIGURA 53 – Percentuais de rejeição das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita).....	114
FIGURA 54 – Processo de separação por membranas das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (a) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica (b) e PEUAPM/zeólita Mordenita (c) antes e após ciclos de remoção e lavagem destas...	116
FIGURA 55 – Percentuais de rejeição da membrana tubular polimérica PEUAPM (120min).....	117
FIGURA 56 – Percentuais de rejeição da membrana tubular compósita PEUAPM/argila Chocolate B organofílica (PEUAPM ACO 5% 120 min).....	118
FIGURA 57 – Percentuais de rejeição da membrana tubular compósita PEUAPM/zeólita Mordenita (PEUAPM ZM 5% 120 min).....	119

LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 1 – Técnicas de confecção de membranas microporosas isotrópicas.....	31
QUADRO 2 – Técnicas utilizadas para minimização do <i>fouling</i>	34
TABELA 1 – Características dos principais processos de separação por membranas.....	26
TABELA 2 - Quadro resumo dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais utilizando argilas organofílicas na separação de óleo/água.	50
TABELA 3 - Quadro resumo dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais utilizando membranas zeolíticas na separação de óleo/água.	52
TABELA 4 - Quadro resumo de trabalhos consultados na literatura utilizando membranas compósitas na separação efluentes oleosos.....	55
TABELA 5 - Propriedades típicas do PEUAPM.....	62
TABELA 6 - Matriz de entrada dos dados da preparação das membranas compósitas.	71
TABELA 7 - Composição química com os principais óxidos da argila Chocolate B natural.....	88
TABELA 8 - Capacidade de Troca Catiônica da argila Chocolate B natural e outras esmectitas encontradas na literatura.....	66
TABELA 9 - Composição química com os principais óxidos da zeólita Mordenita.....	94
TABELA 10 - Perdas de massas apresentadas pelas membranas tubulares poliméricas em diferentes soluções químicas.....	104
TABELA 11 - Perdas de massas apresentadas pelas membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) em diferentes soluções químicas.....	105
TABELA 12 - Perdas de massas apresentadas pelas membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) em diferentes soluções químicas.....	106
TABELA 13 – Absorção de água e Porosidade das membranas tubulares poliméricas.....	107
TABELA 14 – Absorção de água e Porosidade das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica).	108
TABELA 15 – Absorção de água e Porosidade das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita).....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA - Análise de Variância
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM - *American Society for Testing and Materials*
BSW - Basic Sediments and Water
CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC - Capacidade de Troca de Cátions
DRX - Difração de raios X
f - Fator de correção
FRX-ED - Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva
FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
ISO - Organização Internacional de Normalização
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
IZA - International Zeolite Association
LABNOV - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LPCM - Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MOR - Mordenita
PEAD - Polietileno de alta densidade
PEBD - Polietileno de baixa densidade
PELBD - Polietileno linear de baixa densidade
PEUAPM - Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD - Polietileno de ultra baixa densidade
PSM - Processos de separação por membranas
SBU - *Secondary Building Units*
TG – Análise Termogravimétrica
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 OBJETIVOS.....	23
1.1.1 Geral.....	23
1.1.2 Específicos.....	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1 EMISSÃO DE EFLUENTES OLEOSOS E SEU IMPACTO NO MEIO AMBIENTE.....	24
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR MEMBRANAS.....	26
2.2.1 Classificação e Características das Membranas.....	28
2.2.2 Membranas Poliméricas.....	29
2.2.3 Polarização de Concentração e Incrustação (<i>fouling</i>) de Membranas.....	32
2.3 POLIETILENO.....	36
2.3.1 Polietileno De Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).....	37
2.3.1.1 Membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) na separação de efluentes oleosos.....	38
2.4 ARGILAS.....	40
2.5 ZEÓLITAS.....	44
2.5.1 Zeólita Mordenita.....	47
2.6 IMPORTÂNCIA DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E ZEÓLITAS NA REMOÇÃO DE EFLUENTES OLEOSOS.....	49
2.7 MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMPÓSITAS NA SEPARAÇÃO DE EFLUENTES OLEOSOS.....	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	59
3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	61
3.2.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)	6
3.2.2 Organofilização da Argila Chocolate B natural.....	62
3.2.3 Preparação da Zeólita Mordenita.....	64

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	65
3.3.1 Difratometria de raios X (DRX).....	66
3.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED).....	67
3.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	67
3.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	69
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TG).....	69
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	70
3.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	72
3.5.1 Preparação das membranas tubulares Poliméricas e Compósitas....	72
3.5.1.1 Modificação das membranas.....	73
3.5.2 Caracterização das membranas.....	75
3.5.2.1 Difratometria de raios x (DRX).....	75
3.5.2.2 Resistência Química.....	75
3.5.2.3 Determinação de absorção de água e Porosidade.....	76
3.6 APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS.....	77
3.6.1 Preparação das emulsões óleo/água.....	77
3.6.2 Avaliação do desempenho das membranas Poliméricas e Compósitas.....	78
3.6.2.1 Determinação da concentração de óleo.....	80
3.7 REUTILIZAÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS.....	82
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO PEUAPM.....	8
4.1.1 Difratometria de raios X (DRX).....	84
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	84
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG).....	85

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CHOCOLATE B NATURAL E ORGANOFÍLICA.....	86
4.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	86
4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	87
4.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	88
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TG).....	90
4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	91
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA MORDENITA.....	93
4.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	93
4.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	93
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	94
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS.....	96
4.4.1 Difractometria de raios X (DRX).....	96
4.4.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	100
4.4.3 Resistência Química.....	103
4.4.4 Testes de Absorção de Água e Porosidade.....	106
4.5 AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS.....	109
4.5.1 Testes de Permeação de Água e Processo de Separação Emulsão Óleo/Água.....	109
4.5.2 Percentual de Rejeição de Óleo.....	112
4.6 AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS REUTILIZADAS.....	115
4.6.1 Processo de Separação Emulsão Óleo/Água das Membranas Reutilizadas.....	115
4.6.2 Percentual de Rejeição de Óleo das Membranas Reutilizadas.....	117
4.7 MEMBRANAS POLIMÉRICAS X MEMBRANAS COMPÓSITAS.....	119
5. CONCLUSÕES.....	121
SUGESTÕES.....	123

REFERÊNCIAS..... 124

1 INTRODUÇÃO

Esta cada vez mais perceptível os efeitos que a poluição vem provocando no meio ambiente. Despejos de rejeitos de natureza orgânica e inorgânica nos corpos aquáticos sem nenhum tipo de tratamento adequado têm sido um dos grandes problemas que assolam a sociedade contemporânea. Nesse sentido, a busca por processos que minimizem os impactos causados pelo descarte destes resíduos contendo óleo vem crescendo em todo o mundo, principalmente pelo fato da água ser um recurso que está cada vez mais escasso.

Segundo a ONU, 1,2 bilhão de pessoas não têm acesso a água potável, e metade da população mundial precisa de purificação de água adequada. Em 2025, 1,8 bilhão de pessoas estarão vivendo em áreas que provavelmente experimentarão escassez absoluta de água (*THE ECONOMIST*, 2003). Um terço da população mundial que atualmente vive em países com insuficiência de água deverá aumentar para dois terços até 2025. Até o ano 2050, entre 2 e 7 bilhões de pessoas enfrentarão escassez de água. A oferta inadequada de água potável, aliada à maior demanda de água nos países em desenvolvimento, devido ao rápido crescimento populacional e à industrialização, estão entre as principais razões para o agravamento da situação da água (SINGH, 2015a).

Sendo assim, nos últimos anos, considerável atenção vem sendo dada para a descarga de efluentes oleosos e seu impacto no meio ambiente. A poluição da água por óleo é especialmente nociva à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de transferência de oxigênio. Consequentemente, remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle de poluição de várias indústrias (AL-READHWAN; CRITTENDEN; LABABIDI, 2005).

Uma das grandes preocupações nesse aspecto é a água de produção. A mesma é tida como a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos. Essa água, que é um subproduto da produção de petróleo e gás, possui complexidade na sua composição e requer cuidado no aspecto ambiental (AMINI *et al.*, 2012). Este efluente contém uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvidos ou em suspensão, que necessitam ser parcialmente removidos antes do descarte ou reuso com a finalidade de recuperação secundária de petróleo (JUDD *et al.*, 2014). A opção de descartar ou reutilizar a água

produzida depende do tipo de instalação produtora de petróleo, disponibilidade de água, instalações de tratamento e dos requisitos de qualidade da água para injeção no reservatório.

Nesse sentido, a remoção de óleo a partir de águas residuais oleosas antes de sua descarga é uma das questões mais importantes para o controle da poluição, além disso, sua remoção eficaz oferece um grande potencial para a sua recuperação e reutilização, tendo em vista que a escassez da água, sua má utilização e desperdício vêm tomando grandes proporções (ZHUA *et al.*, 2014).

Existem vários métodos para a purificação de efluentes oleosos, incluindo métodos biológicos, físicos e químicos convencionais como extração por solvente (ROBERTS; THOMAS, 2006), centrifugação (COMBA; KAISER, 1990), irradiação por ultra-som (KIM; O'SHEA; COOPER, 2012), oxidação (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011), floculação (ZHONG; SUN; WANG, 2003), coagulação, flotação (BENSADOK; BELKACEM; NEZZAL, 2007). No entanto, esses métodos possuem várias desvantagens, tais como uma baixa eficiência, custos de operação elevados, principalmente por utilizar grandes quantidades de energia e problemas de recontaminação, além de não serem eficazes para o tratamento de emulsões estáveis com baixas concentrações de óleo (CHANG *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2015; LORENTE-AYZA *et al.*, 2015).

Dessa maneira, surge uma nova classe de processo, a de separação por membranas. Esse processo foi introduzido de maneira eficiente para a separação óleo/água (MOHAMMADI; KARBASSIAN; GOLSHAN, 2004; CUI *et al.*, 2008; WANDERA; WICKRAMASINGHE; HUSSON, 2011; ABADI *et al.*, 2011; MI *et al.*, 2015) quando compara às tecnologias convencionais atuais. O processo de separação por membranas utiliza membranas sintéticas como barreira seletiva, são eles: microfiltração, ultrafiltração, diafiltração, nanofiltração e osmose inversa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Este tipo de processo vem substituindo as técnicas convencionais de separação por apresentarem vantagens como baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (RABIEE *et al.*, 2015).

Atualmente a maioria das membranas são preparadas usando polímeros orgânicos sintéticos; ou materiais cerâmicos inorgânicos (MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016), no entanto, este último, possui como desvantagens o alto custo e a dificuldade de processamento e modificação, enquanto que as membranas

poliméricas são de fáceis fabricação, modificação, possui alta eficiência de separação e ainda baixo custo, características que têm atraído atenções consideráveis dos pesquisadores (OCHOA *et al.*, 2001; GIORDO *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2008). Assim, se faz necessário a busca por materiais que possuem características propícias a este processo.

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) é um polímero hidrofóbico, da classe das poliolefinas e tem sido utilizado com sucesso em vários tipos de aplicações em função de sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas, atribuídas principalmente ao seu alto peso molecular (MANTUANO; GOMES, 1994). O PEUAPM pode ser sinterizado em condições controladas para gerar um material microporoso, capaz de atuar como membrana de separação. No entanto estudos realizados até o momento demonstram que, apesar das membranas de PEUAPM sinterizadas poderem ser utilizadas para a separação de emulsões de óleo em água, sua seletividade necessita ser melhorada (SOUTO; CARVALHO; LIRA, 2002; CARVALHO *et al.*, 2009). Visando a obtenção de materiais com propriedades superiores as convencionais, alguns autores têm procurado desenvolver materiais híbridos orgânico-inorgânicos (JOSÉ; PRADO, 2008). Oferecendo uma alternativa para melhorar as propriedades físicas das membranas, resistência térmica, resistência a agentes químicos, resultando em membranas de alto desempenho e ainda com custo viável.

Assim, como diferencial diante das demais pesquisas, por conta de suas propriedades, a argila esmectita Chocolate B e zeólita Mordenita foram os materiais escolhidos como carga inorgânica na confecção das membranas tubulares compósitas. A argila esmectita configura-se como bom adsorvente por apresentar propriedades de adsorção elevada e alto potencial de troca iônica, além disso, essas são encontradas de forma natural, em grande abundância e de baixo custo – quando comparada, por exemplo, com o adsorvente carvão ativado, em que a argila chega a ser 20 vezes mais barata (ZHOU *et al.*, 2011). Já a Mordenita é um tipo de zeólita que possui alta capacidade de adsorção química, uma boa estabilidade térmica e química relativamente alta e uma ótima hidrofiliabilidade além de poder ser preparada na ausência de direcionador orgânico minimizando os custos de síntese (JULBE, 2007).

Neste contexto, aumentar o desempenho, estabilidade e resistência das membranas poliméricas para a separação de efluentes oleosos é considerado um dos maiores desafios da área. Dessa forma, este trabalho tem por objetivo produzir

membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas com a incorporação de argila Chocolate B organofílica e zeólita Mordenita (individualmente), visando melhorar suas propriedades e desempenho na remoção de efluentes oleosos, resistência química, absorção de água, porosidade, além de caracterizações como difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura e por fim reutilizá-las na remoção de óleos minerais, avaliando sua eficiência e resistência.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Preparar e utilizar membranas tubulares poliméricas e compósitas no processo de separação emulsão óleo/água e reutilizá-las.

1.1.2 Específicos

1. Organofilizar a argila Chocolate B natural e caracterizar.
2. Preparar zeólita Mordenita utilizando o método hidrotérmico e caracterizar.
3. Caracterizar o polímero PEUAPM.
4. Preparar membranas tubulares poliméricas a partir do PEUAPM por sinterização com três tempos diferentes (60, 90 e 120 minutos).
5. Preparar membranas compósitas utilizando PEUAPM e argila organofílica ou zeólita Mordenita variando as percentagens (1, 3 e 5%) e tempos de sinterização (60, 90 e 120 minutos), com temperatura de 210°C.
6. Modificar as membranas poliméricas e compósitas com PEBD.
7. Avaliar os potenciais das membranas tubulares poliméricas e compósitas quanto à permeabilidade e a seletividade no processo de separação emulsão óleo/água.
8. Utilizar e selecionar as melhores membranas em 3 ciclos no processo de separação emulsão óleo/água, realizar limpeza e utilizar em um 4º ciclo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 EMISSÃO DE EFLUENTES OLEOSOS E SEU IMPACTO NO MEIO AMBIENTE

A geração e descarte de poluentes no meio ambiente tem sido um dos principais problemas enfrentados pela sociedade contemporânea. Problemas como o descarte inadequado de efluentes contaminados no solo e corpos aquáticos, sejam eles de natureza orgânica ou inorgânica. Como exemplo, a produção de petróleo, na qual grandes quantidades de água produzida são geradas durante o processo de extração deste e nem sempre é lhe dada a destinação ambientalmente correta.

Dentro desse contexto estão os efluentes gerados pela indústria petrolífera, que no ano de 2015 produziu cerca de 920 milhões de barris de petróleo, e em janeiro de 2016 teve produção de 2.353 Mbbl/d (mil barris por dia), onde cerca de 70% de BSW (*Basic Sediments and Water*) pode ser gerado durante a produção de petróleo (ANP, 2017). *Basic Sediments and Water* é a fração de água produzida, comparada com a produção total, sendo uma indicação da contaminação existente no óleo em termos de sedimentos básicos - geralmente areia - e água (OLIVEIRA, 2016).

A água gerada, usualmente denominada de água produzida, é considerada o maior resíduo obtido durante o processo de extração de petróleo e gás (REYNOLDS, 2003). Sua origem se dá tanto a partir da água de formação, encontrada juntamente com o petróleo nos reservatórios, como a partir da água de injeção, utilizada para manter a pressão hidráulica dos poços e para aumentar a recuperação de petróleo. Junto com a água produzida e o óleo retirado estão presentes uma mistura de hidrocarbonetos, compostos inorgânicos ou minerais, além de materiais radioativos e metais pesados. Os constituintes em maiores ou menores proporções dependem do campo petrolífero e representam um elevado risco ao meio ambiente. Produtos químicos provenientes de inibidores de corrosão, surfactantes, solventes para favorecerem a separação do óleo e água, podem estar presentes em quantidade razoável. Gases como dióxido de carbono, oxigênio e sulfetos também são encontrados seja pela ação de bactérias quanto por reações com a água (IGUNNU; CHEN, 2012; FAKHRU'LRAZI *et al.*, 2009).

Devido ao volume e a complexa composição da água de produção de petróleo o seu tratamento é um grande problema para as indústrias petrolíferas que estimulam o desenvolvimento de tecnologias em relação ao tratamento da mesma (CARDOSO *et al.*, 2011). Dessa forma, as indústrias de refino de petróleo têm buscado tecnologias

para o processo de separação óleo/água, tendo em vista que a água é uma fonte da vida, que compõe cerca de 70% do planeta, e o cuidado na sua contaminação tem que ser considerado importante (ELANCHEZHIAN; SIVASURIAN; MEENAKSHI, 2014).

Um dos objetivos do tratamento é a remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido. Dessas três, o óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção (MOTTA *et al.*, 2013).

Os métodos usualmente utilizados para remoção dessas gotículas são flotação a ar (HONG; FANE; BURFORD, 2003), hidrociclones (SAIDI *et al.*, 2012), coalescedores de leito (SOKOLOVIĆ; SOKOLOVIĆ; SEVIC, 2009) e separadores gravitacionais (STEWART; ARNOLD, 2011). Porém, no caso do óleo emulsionado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 micrômetros, o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Logo, o tratamento de óleo emulsionado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar dissolvido na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais tais como, precipitação, troca iônica, tratamento biológico, adsorção em zeólitas sintéticas, adsorção em carvão ativado. No entanto, esses métodos têm várias desvantagens, tais como uma baixa eficiência, custos de operação elevados e problemas de recontaminação, e não são eficazes para o tratamento de emulsões estáveis com baixas concentrações de óleo (CHANG *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2014; LORENTE-AYZA *et al.*, 2015).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por estabelecer os limites máximos permitidos de contaminantes no meio ambiente. No caso do descarte em corpos receptores o limite é de até 20 mg/L de teor de óleo e graxas (TOG) na água produzida, segundo a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Para o descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do CONAMA, que estabelece a média aritmética simples mensal de teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (CONAMA, 2007).

Dessa forma, o estudo envolvendo as técnicas para separar, concentrar e purificar as espécies químicas vem sendo cada vez mais intensificado para a melhoria dos processos. Por isso, em adição aos processos clássicos de separação, surge uma

nova classe de processos denominados processos de separação por membranas (PSM), que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva, são eles: microfiltração, ultrafiltração, diafiltração, nanofiltração e osmose inversa (HABERT, BORGES; NOBREGA, 2006).

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade como na indústria química, com a quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, até na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; CHEN; XIAO; CHUNG, 2011). Esses processos envolvem a utilização de membranas sintéticas porosas ou semipermeáveis para separar da água, partículas sólidas de pequenos diâmetros, moléculas e até mesmo compostos iônicos dissolvidos (STRATHMANN, 2001).

Os processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes empregando gradiente de pressão como força motriz são divididos em microfiltração (MF), que é usado para separação de sólidos suspensos, ultrafiltração (UF), para macromoléculas, e osmose inversa (OI), para separação de componentes dissolvidos e iônicos (MADAENI, 1999). A nanofiltração (NF) é usualmente utilizada para separar de forma seletiva íons multivalentes de íons univalentes (JUDD; JEFFERSON, 2003).

A Tabela 1 apresenta os principais processos de separação por membranas de acordo com sua classificação de dimensões de poros e força motriz (ΔP).

TABELA 1 – Características dos principais processos de separação por membranas.

PROCESSO	DIMENSÕES DOS POROS	FORÇA MOTRIZ (ΔP)	MATERIAIS RETIDOS	MATERIAIS QUE PERMEIAM
Microfiltração (MF)	0,1 a 10 μm	0,5 – 2 atm	Materiais em suspensão e bactérias	Água e solutos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	1 a 100 nm	1 – 7 atm	Colóides e macromoléculas	Água solúvel e sais de baixa MM
Nanofiltração (NF)	< 2 nm	5 – 25 atm	Moléculas de massa molar média	Água, sais e moléculas de baixa MM
Osmose Inversa (OI)	Membrana densa	15 – 80 atm	Sais dissolvidos	Água

Fonte: Habert; Borges; Nóbrega (2006).

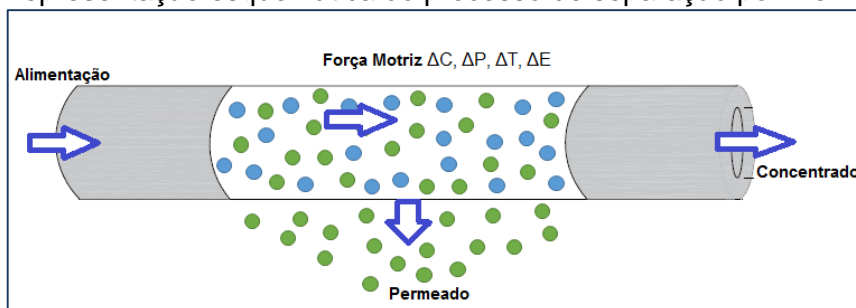
Convém salientar que a força motriz para os processos de NF e OI não é exclusivamente a pressão transmembrana, mas também, em menor proporção, a difusão (gradiente de concentração) do soluto transportado através da membrana (KIM; TANIZAWA; OHGAKI, 2007).

Desde 1960, a tecnologia de membrana se transformou do desenvolvimento de laboratório para aplicações industriais comprovadas. Mais de 95% das aplicações são para separações de líquidos (SINGHb, 2015). Os processos de separação por membranas vêm despertando interesse da sociedade pelo fato de apresentar as seguintes vantagens: baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico, facilidade de limpeza, capacidade de separar espécies químicas sem mudança de fase, utilizam processos simples, poucas peças e plantas compactas e ainda a obtenção de produtos finais com melhor qualidade (BHAVE, 1991; BODDEKER, 1995; NAKAYE *et al.*, 2015; RABIEE *et al.*, 2015).

Os PSM têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Nesses processos, a membrana atua como uma barreira permeável e seletiva que separa duas fases, restringindo de forma total ou parcial o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases (HABERT, BORGES; NOBREGA, 2006; ZHAO *et al.*, 2011), conforme ilustrado na Figura 1.

FIGURA 1 – Representação esquemática do processo de separação por membranas.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Desta forma, uma solução ou suspensão atravessa a membrana, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria, e seus componentes são separados seletivamente em duas correntes, denominadas de permeado e de concentrado. O permeado consiste na parcela que permeia a membrana enquanto que o concentrado é a parcela que fica enriquecida com solutos, ou sólidos retidos pela membrana (MULDER, 1996).

2.2.1 Classificação e Características das Membranas

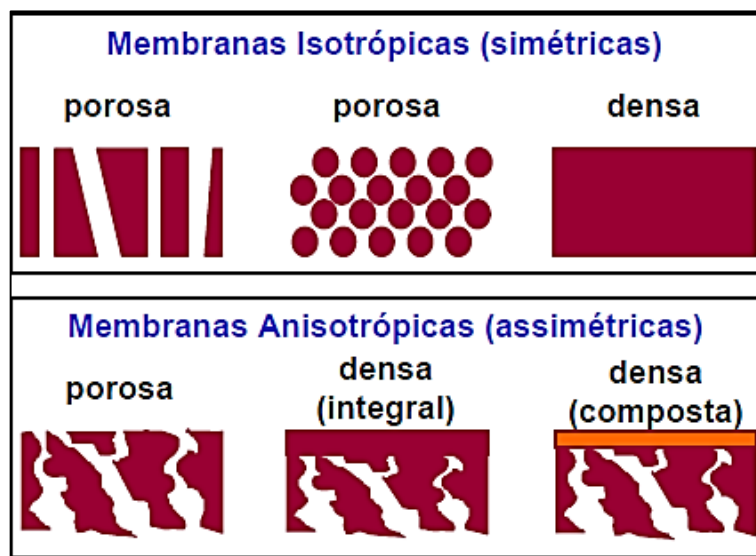
Dependendo da sua finalidade as membranas podem ser obtidas a partir de materiais naturais ou sintéticos. As membranas sintéticas podem ser subdivididas em orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (cerâmicas, metálicas) de acordo com seu limite de temperatura de funcionamento, em que, geralmente as membranas poliméricas operam entre 100 e 300°C e acima de 200°C as membranas inorgânicas (FALCO; MARRELLI; IAQUANIELLO, 2011; NATH, 2011).

Todavia as membranas orgânicas são de fato mais baratas do que as membranas produzidas por materiais inorgânicos, que apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes. A morfologia das membranas, assim como a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (HABERT, BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura em densas ou porosas. No caso das membranas densas, isto é, que não possuem poros na superfície em contato com a solução a ser processada, o transporte de moléculas envolve uma etapa de dissolução (sorção dos componentes na superfície da membrana), difusão através do material que constitui a membrana com posterior dessorção do componente. Já nas membranas porosas, o transporte é fundamentalmente convectivo e a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies a serem separadas e o tamanho dos poros da membrana (HABERT, BORGES; NOBREGA, 2006).

Tanto as membranas densas como as porosas podem apresentar diferentes morfologias em função das aplicações a que se destinam; aquelas que apresentam a mesma morfologia ao longo de sua espessura são chamadas de simétricas ou isotrópicas, por sua vez, aquelas as quais a morfologia é diferente, são denominadas de assimétricas ou anisotrópicas (HABERT, BORGES; NOBREGA, 2006; BAKER, 2012). A Figura 2 ilustra uma representação dessas diferentes morfologias.

FIGURA 2 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de membranas.



Fonte: Adaptado de Habert, Borges; Nobrega (2006).

Quanto a sua confecção, as membranas podem apresentar uma grande variedade de geometrias, dependendo da técnica de formação escolhida no processo de fabricação. Podendo apresentar-se em dois tipos principais de configurações, planas e cilíndricas. A escolha de uma configuração da membrana depende muito da aplicação, tais como as condições de operação e alimentação necessárias (LEE; WU; LI, 2015).

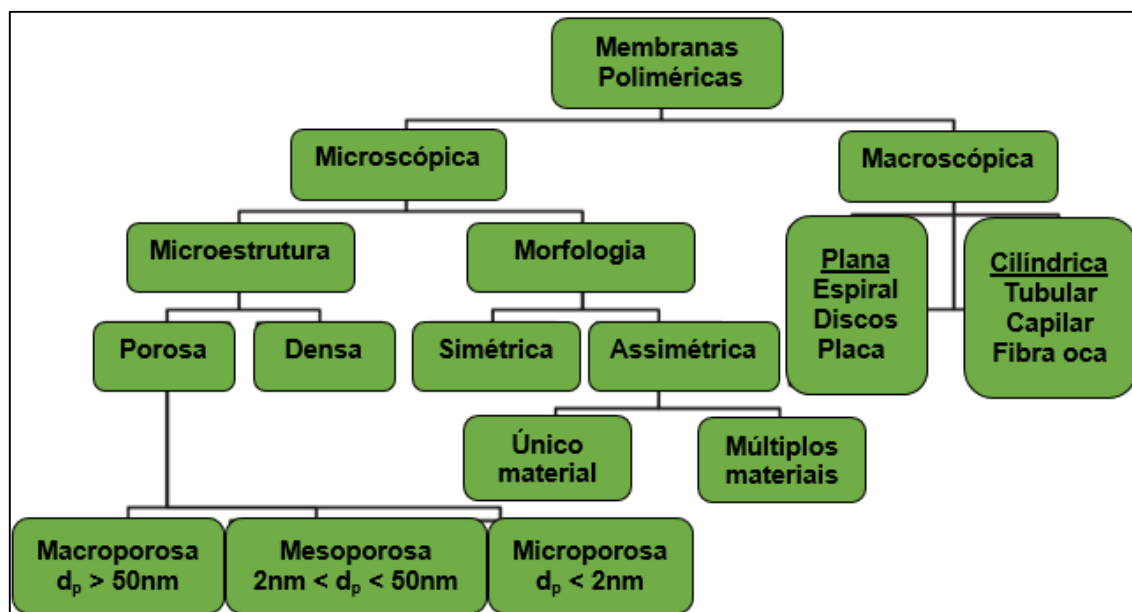
2.2.2 Membranas Poliméricas

Os polímeros são materiais que vem ganhando destaque na preparação de membranas. Isso em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos. Elas têm sido desenvolvidas para uma grande variedade de aplicações industriais, como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e de separação de gases. Sua aplicação depende do material ao qual é produzida e de sua estrutura morfológica (MAIA, 2008).

Em particular, as membranas poliméricas permitem uma maior seletividade do que as membranas cerâmicas, apesar do fato de as membranas cerâmicas poderem suportar a determinadas condições de trabalho. A Figura 3 representa uma

classificação geral, típica de membranas poliméricas a partir de perspectivas microscópicas e macroscópicas segundo Hosseini *et al.* (2016).

FIGURA 3 - Classificação de várias membranas poliméricas a partir de perspectivas microscópicas e macroscópicas.



Fonte: Adaptado de Hosseini *et al.* (2016).

Ainda de acordo com a microestrutura, segundo a IUPAC as membranas podem classificar-se de acordo com o tamanho do poro em: macroporosa $d_p > 50 \text{ nm}$, mesoporosa: $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ e microporosa $d_p < 2 \text{ nm}$, embora existam muitos autores que preferem usar o termo de nanoporos para diâmetros inferiores a 10 nm e, assim, diferenciar entre os poros de tamanhos micrométricos e nanométricos (COT *et al.*, 2000).

Embora diversos tipos de materiais possam ser utilizados para a preparação de membranas, as membranas poliméricas tendem a ser mais viáveis do que outros tipos devido ao seu baixo peso, flexibilidade, processabilidade e economia de escalas (YURLOVA; KRYVORUCHKO; KORNILOVICH, 2002; EL SALIBY *et al.*, 2008; SCHOLLES; STEVENS; KENTISH, 2012; CONG *et al.*, 2007; MARGOLIS, 1985). Existem vários materiais de membrana poliméricos utilizados para tratamento de águas residuais. Estabilidade química, boa capacidade de formação de filme, custo de aquisição razoável, estabilidade térmica e mecânica são os fatores chave para a seleção de material polimérico específico (HOSSEINI *et al.*, 2016).

Os materiais poliméricos mais usuais na confecção de membranas são os polímeros naturais como celulose (CHENG *et al.*, 2017) e sintéticos como as

poliamidas (KONG *et al.*, 2006), polissulfonas (KUMAR; MANDAL; GURIA, 2016), poli(acrilo nitrila) (PAL; NEOGI; DE, 2016), poli(fluoreto de vinilideno) (YANG; GAO; XUE, 2017), poli(eter sulfona) (SADEGHI *et al.*, 2013), e ainda a partir de nanocompósitos (polímero/argila) (CARVALHO; PAZ; ARAUJO, 2014) e de blendas poliméricas (BELLINCANTA *et al.*, 2011).

Na confecção de membranas microporosas isotrópicas, geralmente, são empregados quatro tipos de técnicas: sinterização, estiramento, gravação e inversão de fase (HABERT; BORGES; NÓBREGA 2006), conforme Quadro 1.

QUADRO 1 – Técnicas de confecção de membranas microporosas isotrópicas.

TÉCNICA	PROCEDIMENTO
Sinterização	Consiste numa fusão incipiente de um pó com granulometria controlada. A porosidade final da membrana vai depender do material, da granulometria do pó, da temperatura e do tempo de residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde.
Estiramento	Normalmente são empregados filmes extrusados de polietileno ou Politetrafluoretileno e o estiramento é efetuado perpendicularmente à direção de extrusão. Este procedimento provoca pequenas fissuras no filme polimérico o que dá origem a poros relativamente uniformes com diâmetro de 1 a 10µm.
Gravação	Esta técnica consiste em se submeter um filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas, provenientes de um reator nuclear e posterior tratamento com solução cáustica.
Inversão de fase	Neste processo um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução espalhada formando um filme de espessura uniforme, entre 20 a 200µm. O filme é exposto a uma atmosfera controlada de vapores de um não solvente para o polímero. O não solvente é absorvido pela solução e se difunde ao longo da espessura do mesmo, promovendo uma separação de fases no sistema polimérico. A fase rica em polímeros dará origem à estrutura da membrana e a fase pobre dará origem aos poros.

Fonte: Habert; Borges; Nobrega (2006).

A sinterização é um dos únicos processos em que se podem utilizar polímeros com altíssima massa molar, e cujo processamento não é viável por métodos de processamento comuns (CROSBY, 1997).

Segundo Guizard; Ayral; Julbe (2002) uma membrana ideal para uso em sistemas de óleo/solvente deve combinar boa retenção de óleo e fluxos de permeado elevados com estabilidade a longo prazo. De acordo com a observação experimental e modelos semi-empíricos, a permeação de solvente orgânico através de membranas poliméricas não se baseia apenas na viscosidade da solução ou na difusão molecular. Parâmetros adicionais como os fenômenos de interação entre o solvente e

a membrana também devem ser levados em consideração, como tensão superficial, sorção e hidrofilia ou hidrofobicidade das interfaces

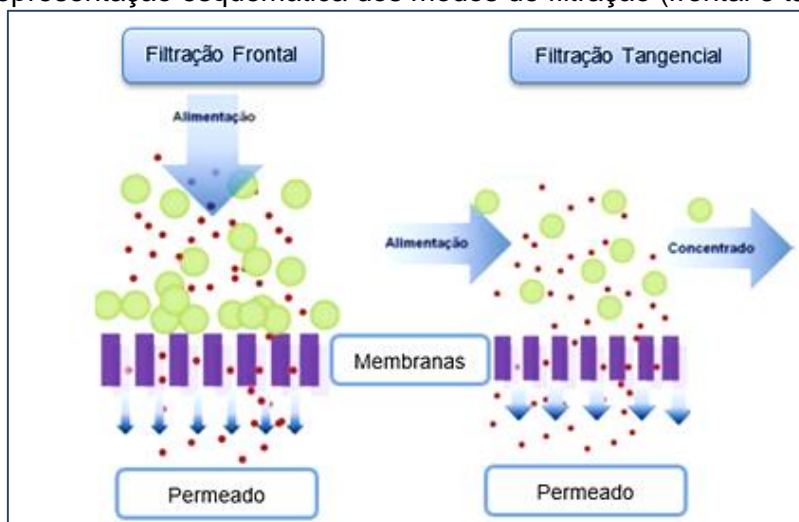
Dessa maneira, no sentido de viabilizar o custo/benefício da membrana tubular polimérica, eliminando a utilização de solventes, processos mais sofisticados, e ainda de acordo com as características do PEUAPM, neste trabalho foi utilizada a técnica de sinterização para confecção das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas (Argila Chocolate B Organofílica/PEUAPM e Zeólita Mordenita/PEUAPM) de microfiltração.

2.2.3. Polarização de Concentração e Incrustação (*fouling*) de membranas

Os módulos de membranas podem ser operados por meio de dois tipos de filtração, frontal (*dead-end*) e tangencial (*cross-flow*). Na filtração frontal, a alimentação é forçada perpendicularmente à membrana; o permeado passa através da membrana e os solutos, ou os materiais em suspensão, são retidos acumulando-se na superfície da membrana. Essa concentração elevada de partículas na região próxima à membrana, em função do tempo, ocasiona uma queda do fluxo do permeado pelo aumento da resistência à filtração (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006). Por este motivo, este tipo de configuração costuma ficar restrito ao tratamento de correntes com poucos sólidos.

Já na filtração tangencial, a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana, gerando duas correntes: a do concentrado, também com fluxo paralelo à membrana, e a do permeado, com fluxo perpendicular. Nesse modo de operação, visto que as partículas ou solutos são carregadas juntamente com a corrente do concentrado, o acúmulo de sólidos na superfície da membrana é reduzido, e, conseqüentemente pode-se atingir fluxos de permeados constantes em operações contínuas, além da vida útil da membrana ser muito maior (BAKER, 2012; WESCHENFELDER, 2015; CHERYAN, 1998). A Figura 4 apresenta esses dois tipos de filtração (frontal e tangencial).

FIGURA 4 – Representação esquemática dos modos de filtração (frontal e tangencial).

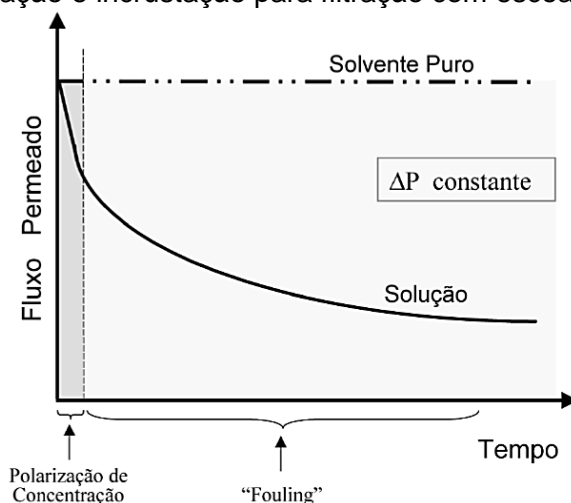


Fonte: Adaptado de Weschenfelder (2015).

No caso da filtração tangencial, é possível atingir um equilíbrio entre a quantidade de soluto transportado em direção à membrana e a quantidade de soluto que se difunde em direção ao seio da solução. Este equilíbrio resulta em um perfil de concentração de soluto próximo à superfície da membrana, em condições próximas do estado estacionário, isto é, fluxo de permeado constante. Este fenômeno, conhecido como polarização de concentração, provoca uma queda no fluxo de permeado de uma solução em relação ao fluxo de solvente puro (CHERYAN, 1998) e é afetado pelas condições de escoamento da corrente de alimentação, quantificadas pelo número de Reynolds (Re) e pelo diferencial de pressão através da membrana.

A Figura 5 apresenta uma representação esquemática dos fenômenos de polarização de concentração e incrustação para filtração com escoamento tangencial.

FIGURA 5 – Variação do fluxo de permeado com o tempo de operação aos fenômenos de polarização de concentração e incrustação para filtração com escoamento tangencial.



Fonte: Habert, Borges; Nobrega (2006).

Esta variação continuada do fluxo de permeado com o tempo é atribuída à incrustação (*fouling*) da membrana e suas principais causas são as seguintes:

1. Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou interior de seus poros devido a interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana;
2. Entupimento dos poros da membrana por moléculas ou partículas em suspensão;
3. Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Dessa forma, percebe-se que o controle do *fouling* é de fundamental importância para que o processo opere de forma adequada. Assim, várias técnicas têm sido estudadas e aplicadas para esse fim. Madaeni (1999) adotou uma classificação das técnicas de minimização do *fouling* de acordo com a estratégia utilizada. O Quadro 2 apresenta essa classificação.

QUADRO 2 – Técnicas utilizadas para minimização do *fouling*.

ESTRATÉGIA UTILIZADA	TÉCNICA UTILIZADA
Pré-tratamento da corrente de alimentação.	Remoção de compostos diversos (óleo suspenso, sólidos, microrganismos, compostos oxidados; ajuste do pH ou da concentração iônica).
Alteração das condições operacionais.	Redução de pressão; relaxamento; fluxo intermitente; fluxo pulsante; inversão periódica do fluxo permeado (retrolavagem); aplicação de escoamento tangencial à superfície da membrana; borbulhamento de ar; retrolavagem com ar.
Limpeza química das membranas.	Uso de hidróxido de sódio; detergentes; desinfetantes.
Modificação nas membranas.	Alteração da superfície da membrana; alteração da morfologia da membrana (porosidade e hidrofiliicidade).

Fonte: Madaeni (1999).

O pré-tratamento geralmente pode ser aplicado para remoção de altos valores de teor de óleos e graxas, sólidos suspensos, microrganismos e substâncias redutoras, como sulfetos, ferro e manganês. Elevadas concentrações desses

parâmetros provocam um rápido declínio de fluxo em membranas de ultrafiltração e microfiltração, causando *fouling* irreversíveis (QIAO *et al.*, 2008). Enquanto que no segundo tipo de estratégia (alterações das condições operacionais), as técnicas utilizadas visam alterar a dinâmica operacional, de modo a reduzir a queda de fluxo pelo aumento da agitação a montante da superfície da membrana. Entre essas técnicas estão: aumento da velocidade de escoamento da corrente de alimentação, operar com vazões de alimentação intermitente ou pulsante, retrolavagem e operação com inversão periódica da vazão de alimentação (HONG; FANE; BURFORD, 2003).

Essas técnicas de alteração das condições operacionais atenuam consideravelmente a ocorrência de *fouling*. São também chamadas de métodos de limpeza físicos. As incrustações que não podem ser controladas por limpeza física são chamadas de incrustações fisicamente irreversíveis e essas só podem ser removidas através de processos de limpeza química (WATANABE & KIMURA, 2011).

Para reduzir tanto o bloqueio interno da membrana quanto a formação de *fouling* na sua superfície, um dos métodos mais usuais é a retrolavagem da membrana, que deve ser executada de forma periódica. A retrolavagem consiste na inversão do fluxo de permeado, de modo que o material causador do *fouling* possa ser removido da superfície da membrana e arrastado para fora da mesma pelo escoamento da corrente de alimentação (KUBERKAR; CZEKAJ; DAVIS, 1998), por bolhas de ar, ou técnicas similares.

O terceiro tipo de estratégia a ser empregada é a regeneração da membrana, processo realizado através de limpeza química. A limpeza química é parte integrante do processo operacional de um sistema de membranas, apresentando um impacto considerável na eficiência e nos custos operacionais do processo (AL-OBEIDANI *et al.*, 2008). Dependendo do material da membrana, na limpeza química são utilizadas soluções ácidas, de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio para a remoção de sujeira que a limpeza física não consegue remover. Cada solução remove um tipo específico de depósito (inorgânico ou orgânico) (SALEH; GUPTA, 2016).

A modificação das membranas é a quarta estratégia para minimização do *fouling*. Atualmente, tem-se investido muito esforço para aprimorar a eficiência operacional das membranas existentes, em termos de propriedades anti-incrustantes, maior resistência mecânica e de boa resistência química (LIU *et al.*, 2011). As propriedades anti-incrustantes, podem ser aumentadas com base na alteração da

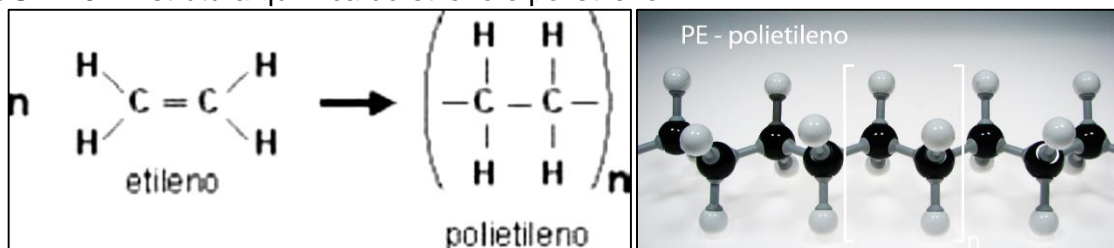
superfície da membrana ou alteração da morfologia da membrana (porosidade e hidrofiliidade).

Dessa maneira, neste trabalho foi utilizado o sistema de filtração com escoamento tangencial para que se possa minimizar os problemas de incrustação ao longo da morfologia das membranas. E no sentido de utilização e reutilização das membranas tubulares poliméricas e compósitas, foram aplicadas estratégias apresentadas no Quadro 1, para que se pudesse diminuir os efeitos do *fouling*.

2.3 POLIETILENO

O polietileno é obtido por meio de um derivado do petróleo (nafta). Após seu processamento tem-se, como um dos produtos principais, um monômero gasoso chamado de etileno (C_2H_4), cuja massa molar é 28 g/mol, e por meio da sua polimerização em reator sob determinadas condições de temperatura e pressão obtém-se, o polietileno. A fórmula química genérica para o polietileno é $-(C_2H_4)_n-$, onde n é o grau de polimerização (KURTZ, 2009). A Figura 6 apresenta a estrutura química do etileno e polietileno.

FIGURA 6 – Estrutura química do etileno e polietileno.



Fonte: Adaptado de Kurtz (2009).

O polietileno é um material polimérico semicristalino com fases cristalina e amorfa. As lamelas cristalinas fornecem integridade estrutural para polietileno, enquanto que as partes amorfas fornecem propriedades de flexibilidade ao polietileno. Em soluções diluídas é possível obter cristais simples de polietileno com quase cem por cento de cristalinidade. Em aplicações práticas o polietileno é comumente cristalizado a partir do material fundido; este tipo de cristalização faz com que o polietileno tenha uma morfologia de esferulita, onde as lamelas que compõem as esferulitas estão incorporadas numa matriz de material amorfo (CHENG, 2008; ZHOU, 1997).

As propriedades do polietileno são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Dependendo das condições

reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) e o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

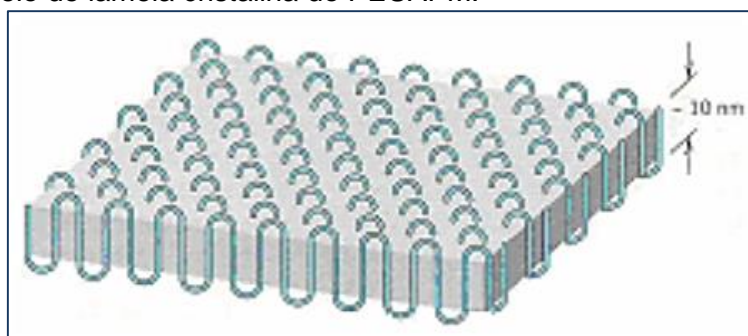
Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares, (MARTINS, 1999; COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

2.3.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O PEUAPM é um polietileno de alta densidade ($0,93\text{-}0,94\text{ g/cm}^3$), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre $-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $-125\text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de fusão (T_m) de $135\text{ }^\circ\text{C}$, com cristalinidade em torno de 45% (COUGHLAN; HUG, 1986).

Assim como outros polímeros, o PEUAPM é um polímero semicristalino composto por pequenas regiões cristalinas (cristalitos), cada uma tendo um alinhamento preciso, as quais são intercaladas com regiões amorfas compostas de moléculas orientadas aleatoriamente. Estes cristais possuem forma regular, plaquetas delgadas (ou lamelas), de aproximadamente 10 a 20 nm de espessura, e na ordem de 10 μm de comprimento. As cadeias moleculares dentro de cada plaqueta dobram para frente e para trás sobre si mesmas, com as dobras ocorrendo nas faces (JESUS, 2014). Esta estrutura está ilustrada na Figura 7.

FIGURA 7 - Modelo de lamela cristalina do PEUAPM.



Fonte: Canevarolo Júnior (2006).

Aliado a estes fatores o PEUAPM tem sido utilizado com sucesso em vários tipos de aplicações em função de sua combinação única de propriedades físicas e mecânicas, atribuída principalmente ao seu grande peso molecular. As principais características deste polímero são: a) maior resistência à abrasão dentre os termoplásticos; b) excepcional resistência ao impacto mesmo em temperaturas criogênicas; c) baixo coeficiente de fricção; d) boa resistência química, superfície não aderente e alto lubrificante (WIEBECK & HARADA, 2005). Essas características têm tornado o PEUAPM particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003):

1. Mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos.
2. Indústria Química: tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto.
3. Indústria Alimentícia e Bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte.
4. Papel e Celulose: tampas de caixa de sucção, régua e perfis.
5. Indústria Têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído.
6. Outras aplicações: galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos e uma gama de aplicações ortopédicas e cirúrgicas.

Devido a suas características físicas e químicas, e também sua versatilidade de aplicações, o PEUAPM é amplamente estudado, em blends como: PEUAPM-LMWPE (Xi *et al.*, 2004), PEUAPM-PP (HASHMI *et al.*, 2001), PEUAPM-HDPE (KEUM; ZUO; HSIAO, 2008).

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero hidrofóbico, que se destaca por possuir uma ótima relação custo/benefício, com características de processamento muito especiais, podendo ser sinterizado em condições controladas para gerar um material microporoso, capaz de atuar como membrana de separação de óleo em sistema óleo/água (BRASKEM, 2016).

2.3.1.1 Membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) na separação de efluentes oleosos

Entre os polímeros semi-cristalinos, o PEUAPM, um polietileno de peso molecular ultra elevado, tem sido amplamente utilizado para preparar membranas de microfiltração (LIU; YU; ZHOU, 2014; MATSUYAMA; KIM; LLOYD, 2002; ROH *et al.*, 2012). A semicristalinidade do PEUAPM é considerada uma característica importante para o preparo de membranas assimétricas, pois de acordo com Bottino *et al.*, (2000)

a fase cristalina tem grande influência na formação da estrutura da membrana enquanto que a fase amorfa na porosidade.

PEUAPM não só tem boa resistência ao impacto, desempenho de abrasão e resistência química, mas também excelente resistência a temperaturas moderadas. A membrana de microfiltração PEUAPM tornou-se um novo tipo de material de membrana de separação que pode ser amplamente utilizado na recuperação de águas residuais, separação óleo/água, separadores de bateria, a indústria de remédios, e assim por diante (WEIGHALL, 1995; CARVALHO *et al.*, 2009; YILDIRIM; STAMATIALIS; WESSLING, 2008; SHERAZI *et al.*, 2013)

Quando se utiliza um polímero desta natureza (semicristalino) para a síntese de membranas, existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de transição no sistema, que seria a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas de polímero necessitam de certo tempo hábil para se ordenar, devido ao tempo de relaxação das cadeias poliméricas (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Trabalhos sobre a preparação de membranas poliméricas por sinterização, de forma geral, são escassos já que a técnica é pouco empregada com materiais poliméricos, devido a dificuldades associadas ao controle e homogeneidade do tamanho dos poros durante a sinterização destes materiais. As características do PEUAPM, contudo, tornam o uso desta técnica viável para processamento deste material (CARVALHO *et al.*, 2009). Sendo que a utilização de PEUAPM na confecção de membranas tubulares poliméricas, de acordo com a literatura consultada, é considerada uma aplicação relativamente nova.

Souto; Carvalho; Lira (2002) verificaram a viabilidade da utilização da membrana tubular de PEUAPM obtidas a partir de PEUAPM com massas molares e distribuições granulométricas distintas, na separação água/óleo. As membranas foram sinterizadas em condições controladas de temperatura (180°C e 200°C) e em tempos de 30 e 45 minutos. As membranas produzidas foram caracterizadas através da medida de fluxo, microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de mercúrio. Melhor desempenho foi apresentado pela membrana de PEUAPM de menor massa molar e menor tamanho médio de grãos, o que foi atribuído à melhor acomodação de grãos e compactação deste sistema.

Carvalho *et al.* (2009) investigaram a influência dos parâmetros de processo na preparação de membranas de PEUAPM simétricas e assimétricas. Membranas de

PEUAPM tubulares simétricas foram preparadas com pó passante em peneiras de malha # 80 e # 100. As condições de processamento foram: a) temperatura (200 e 220 °C); b) pressões de compactação (0, 4 e 6 kgf/cm²) e c) tempo de sinterização (90 minutos). Membranas assimétricas foram obtidas por deposição de um filme de PEAD sobre a superfície interna das membranas simétricas selecionadas. Os dados indicaram que, a porosidade e fluxo permeado diminuíram com o aumento da temperatura e pressões de compactação. Os resultados de seletividade indicaram que as membranas sinterizadas são suficientemente seletivas para o descarte de águas contaminadas por óleo, com concentração de óleo no permeado muito abaixo do valor máximo permitido.

Gomes *et al.* (2015) sinterizaram e avaliaram membranas tubulares poliméricas (PEUAPM/PEAD) puras e revestidas com filmes PEBD/argila organofílica em diferentes temperaturas (200 e 220°C) e tempos (90 e 120 min) na separação de emulsões óleo/água. Foi evidenciado que a melhor eficiência de separação de emulsões óleo/água foi para a membrana tubular sinterizada nas condições de temperaturas mais elevadas (220°C) durante mais tempo (120 minutos) revestimento interno com a filme PEBD/argila organofílica. Sendo assim, percebeu-se que através das técnicas de análise de fluxo, verificou-se que as membranas com argila foram mais eficazes para a microfiltração. A quantificação da concentração de óleo mostrou os benefícios da aplicação desta técnica, resultando em níveis extremamente baixos de óleo na água.

Sendo assim, verifica-se que o polímero de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um material bastante promissor, podendo, portanto, ser utilizado na confecção de membranas tubulares poliméricas. No entanto, no sentido de melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas de membranas poliméricas, neste trabalho, estuda-se a influência da incorporação de materiais inorgânicos (argila Chocolate B Organofílica e zeólita Mordenita) na separação de efluentes oleosos.

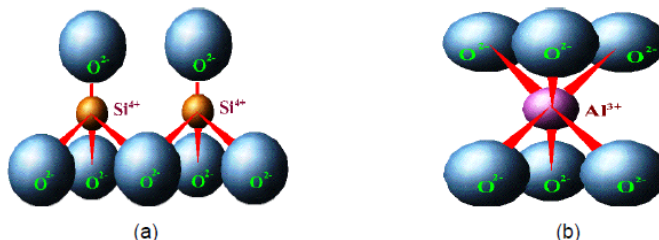
2.4 ARGILAS

Segundo Menezes *et al.* (2009) o Brasil é considerado um importante produtor de materiais cerâmicos possuindo um apreciável número de jazidas de argilas. A existência de dados técnico-científicos orienta a utilização e aplicação industrial das argilas, assim como sua utilização de maneira racional e otimizada por parte do setor industrial.

Souza Santos (1989) relata que as argilas são materiais provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. É um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter também minerais acessórios (quartzo, cristobalita, micas, feldspatos e outros), além de matéria orgânica e outras impurezas.

Os elementos que aparecem com mais frequência em um argilomineral são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio e sódio. As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraédricas ou octaédricas (Figura 8) (MOORE; REYNOLDS, 1989). Nas tetraédricas o cátion principal é o Si^{4+} , podendo o Al^{3+} substituir com frequência e também o Fe^{3+} mais raramente.

FIGURA 8 – Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica (a) e da folha central octaédrica (b) da estrutura do argilomineral montmorilonita.



Fonte: Moore; Reynolds (1989).

Segundo Souza Santos (1989), de acordo com o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, os argilominerais podem ser divididos em duas classes gerais: 1) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e 2) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ainda ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos ou b) 2:1 ou trifórmicos. Um argilomineral com camada 1:1 simboliza que ele possui uma folha tetraédrica e uma octaédrica, já um argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica.

Assim, tem-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: grupo da caulinita; grupo da montmorilonita ou esmectita; grupo das vermiculita; grupo das micas hidratadas ou hidromicas; grupo das cloritas; grupo dos

argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; grupo das serpentinas; grupo da paligorsquita-sepiolita; grupo do talco-pirofilita (SOUZA SANTOS, 1989).

As bentonitas, caulins, ball-clays, argilas refratárias, flints-clays e terras fuller são tipos de argilas industriais. Para Souza Santos, as bentonitas são argilas esmectíticas que nelas possam ser desenvolvidas propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos às bentonitas tradicionais estrangeiras (SOUZA SANTOS, 1992).

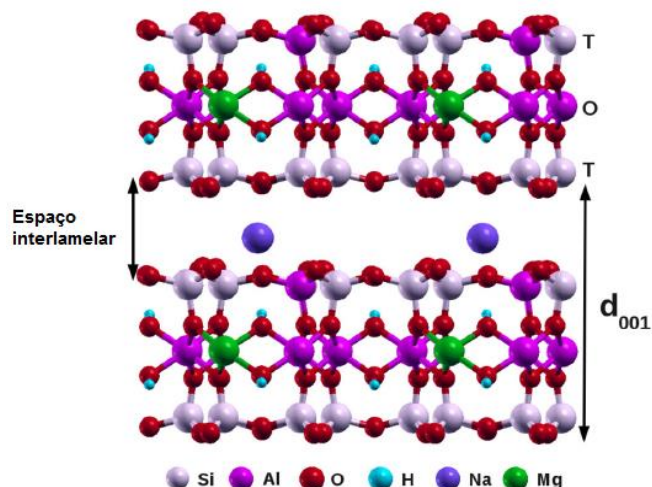
As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, na Paraíba, sendo o principal Estado produtor, correspondendo com 80% da produção de bentonita, sendo a BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A. uma das maiores empresas no segmento de mineração e beneficiamento de bentonitas. Existem outros depósitos com aproveitamento econômico, na Bahia, São Paulo e Paraná. Em termos de participação nas reservas, o Paraná concentra 48,2% do total, a Paraíba 24,5%, São Paulo 17,9% e a Bahia 9,4% (CUTRIM; MARTÍN-CORTÉS; VALENZUELA-DÍAS, 2015).

As bentonitas apresentam amplo uso industrial, sendo utilizadas como ligantes de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, na indústria farmacêutica e de cosméticos, em tortas e adesivos, como impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração (GOMES, 1988; CARRADO, 2000; AMORIM *et al.*, 2005). A descoberta de muitas argilas e seu uso cada vez maior em uma variedade de aplicações resultou em desenvolvimentos contínuos na ciência dos polímeros e nanotecnologia (KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Neste trabalho foi utilizada a argila Chocolate B da classe dos silicatos cristalinos com estrutura lamelar (2:1) do grupo dos argilominerais da montmorilonita ou esmectita.

As esmectitas são filossilicatos 2:1 (Figura 9), importantes para a indústria e aplicações tecnológicas. Espécies de esmectitas podem ser diferenciadas de acordo com a natureza da folha octaédrica, o cátion octaédrico predominante e localização da carga. Montmorilonita, beidelite, hectorita e saponita são os membros mais importantes das esmectitas dioctaédricas (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; KIRKPATRICK *et al.*, 2015).

FIGURA 9 – Representação da estrutura da esmectita desidratada, as folhas são marcadas com T (tetraédricas) ou O (octaédricas) e d_{001} é o espaçamento basal.



Fonte: Fonseca *et al.* (2016).

As argilas que possuem o Na^+ como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas policatiónicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (AMORIM *et al.*, 2006; SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas organofílicas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectitas sódicas, com isso, ocorre à troca dos cátions inorgânicos presentes originalmente na argila natural pelos cátions alquilamônio do sal, esta substituição também faz com que a argila se torne menos hidrofílica (mais apolar) o que tornará mais fácil a sua dispersão em polímeros apolares (CABRAL *et al.*, 2009).

A utilização desses compostos orgânicos vem sendo descrita na literatura em diversos trabalhos que envolvem a obtenção de argilas organofílicas (PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008; MOTA, 2010; MOTA *et al.*, 2011; SILVA, 2014; CUNHA, 2013).

Uma aplicação de destaque das argilas com sítios orgânicos está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado são de argilas organofílicas. O uso bem-

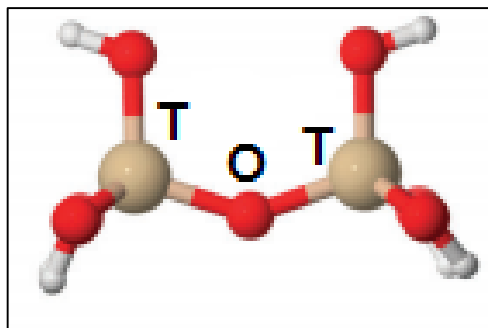
sucedido dessas argilas se deve ao fato da bentonita ser de origem natural e de baixo custo, ter elevada razão de aspecto, boa capacidade de delaminação/esfoliação (separação das folhas na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes e às temperaturas empregadas na polimerização e atritos na extrusão de polímeros (MARKARIAN, 2005; COELHO; SOUSA SANTOS; SANTOS, 2007; CHIGWADA; WILKIE, 2003).

2.5 ZEÓLITAS

Segundo Guisnet; Ribeiro (2004) a descoberta das zeólitas se deu pelo mineralogista sueco Cronsted, há 250 anos por meio do mineral stilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) o qual liberava vapor de água quando aquecido sob uma chama. Cronsted chamou essa nova família de minerais (aluminossilicatos hidratados) de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólita: pedra que ferve).

As zeólitas podem ser definidas como estruturas cristalinas baseadas num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T representa diferentes átomos como silício (Si), alumínio (Al), germânio (Ge), boro (B), ferro (Fe), cobalto (Co) ou fósforo (P), com predominância do Si e Al ligado a 4 átomos de O, derivando os tetraedros de alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$ e sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ em que cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro seja este de Al ou Si (DYER, 1988). A unidade formadora de zeólitas pode ser observada na Figura 10. Essa configuração tetraédrica é chamada de “unidade primária de construção” (GIANNETTO, 1990; KERR, 1989).

FIGURA 10 – Representação das unidades formadoras das zeólitas: tetraedros do tipo TO_4 .



Fonte: Speybroeck *et al.* (2015).

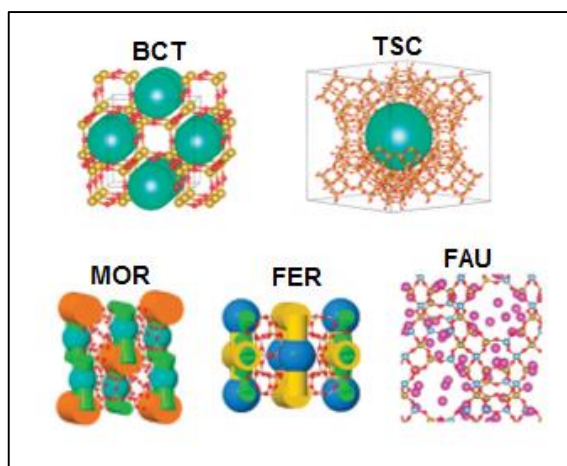
Pelo fato do alumínio apresentar valência (3^+) menor do que a do silício (4^+), a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de Al. Esta carga é balanceada por cátions de metais alcalinos ou alcalino terrosos, denominados de

cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis (Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , Mg^{2+}) que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução, característica esta, que faz com que as zeólitas sejam excelentes trocadores de íons, ampliando sua aplicação industrial (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A composição da cela unitária das zeólitas podem ser representadas pela equação $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$, em que M é o cátion trocável ou de compensação de valência n; m é o número de moléculas de água e x+y é o número de tetraedros por célula unitária.

A Figura 11 apresenta estruturas de diversos tipos de zeólitas encontradas na literatura.

FIGURA 11 – Estruturas de zeólitas.



Fonte: Adaptado de Gounaris; Floudas; Wei, (2006); Gounaris *et al.* (2009); First *et al.* (2011); Speybroeck *et al.* (2015).

Segundo Kolev *et al.* (2010) os canais e poros das zeólitas atribuem a capacidade específica de peneiramento molecular pela seletividade a entrada e/ou a saída das espécies. A acessibilidade intracristalina ocorre nos anéis formados por tetraedros TO_4 , que ao longo do eixo formam canais. Logo, as zeólitas apresentam-se seletivas, devido à sua estrutura apresentar especificidade para aceitar algumas moléculas ou restringir a admissão de outras, dependendo do tamanho do seu canal e estrutura de poros.

A utilização de zeólitas nos diversos campos vêm despertando atenção da sociedade, isso tem sido atribuído a suas propriedades físicas e químicas, conferindo-lhes ampla versatilidade de aplicação na indústria química, concentrando-se principalmente em catálise (isomerização e craqueamento), adsorção (retirada da

água de gás natural e separação de n-isobutano) e troca-iônica (em detergentes, substituindo os polifosfatos causadores da eutrofização) (GUINET; GILSON, 2002; PAYRA; DUTTA, 2003).

Dentre as principais propriedades das zeólitas, têm-se a alta estabilidade térmica, a temperatura de decomposição que varia a partir de cerca de 700° C em zeólitas de baixa sílica até cerca de 1300 °C em zeólitas com maior teor de sílica ou 100% composta por SiO₂ como a silicalita. A seletividade de forma, ou peneiramento por tamanho ou forma das substâncias, é o que determina a difusão intracristalina a depender do tamanho do poro, da morfologia interna, das moléculas a serem transportadas, do meio e da temperatura (PAYRA; DUTTA, 2003; CORMA, 2003; WANG *et al.*, 2010).

As propriedades de adsorção das zeólitas, as quais são de extremo interesse desta pesquisa, variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, esta determinação se dá em função da composição química, mais especificamente da razão silício/alumínio (Si/Al). Podem ser hidrofílicas, as zeólitas de baixa razão Si/Al são mais carregadas devido à carga gerada na rede pelo tetraedro contendo Alumínio e hidrofóbicas as zeólitas de alta sílica exibindo hidrofobicidade, quanto maior for a razão Si/Al. Sendo a zeólita silicalita (sem alumínio) a mais hidrofóbica, estas propriedades contribuem para a adsorção seletiva de moléculas com tamanho comparáveis em função da sua polaridade (LUNA; SCHUCHART, 2001). A aplicação das zeólitas se dá em função da sua eficiência, suas características e propriedades peculiares (MOLINER; MARTÍNEZ; CORMA, 2015).

No cenário mundial é recente a utilização de membranas zeolíticas na separação de óleo/água. Alguns trabalhos são reportados a seguir, mostrando a relevância deste tema, enfatizando a importância de zeólitas neste tipo de processo de separação.

Wen *et al.* 2013, desenvolveram um material denominado de ZCMFs, sua preparação consistiu na sementeira de cristais de silicalita sobre uma malha de aço inoxidável, pelo método de crescimento secundário. A membrana zeolítica preparada mostrou-se com características super-hidrofílicas e super-olefóbicas. O experimento de separação ocorreu com a fixação do ZCMFs entre dois aros de teflon, uma mistura de água/óleo (50% v/v), foi passada através de um tubo de vidro, e o líquido permeado foi coletado e analisado, a metodologia de separação baseia-se unicamente na força

da gravidade, que permite que a água permeie através da membrana rapidamente, enquanto a fase do óleo seja retida. Os óleos analisados no trabalho consistiram no éter de petróleo, cicloexano, óleo de soja, diesel e óleo cru, e o parâmetro de óleo residual apresentou o pior resultado para o diesel com 6ppm, enquanto para os demais óleos esta concentração ficou aproximadamente 2ppm.

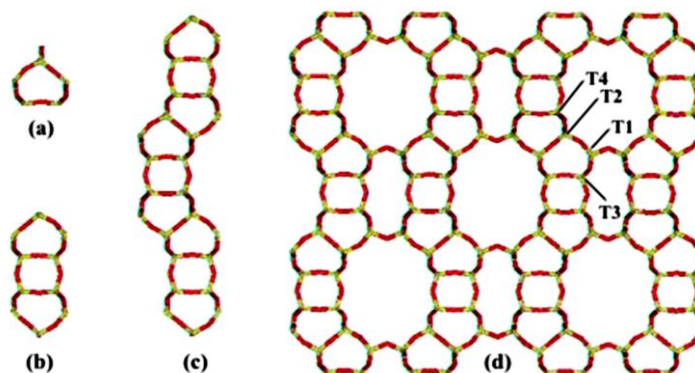
Zeng; Guo, (2014), prepararam a membrana zeolítica MFI sobre uma malha de aço inoxidável, a partir da síntese por crescimento secundário: dip – coating, e testada na separação óleo/água. A membrana foi caracterizada por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foi estudada a eficiência de separação da membrana, inicialmente sem uso sua eficiência é de 96%, e após a reciclagem da membrana, a eficiência de separação se mostrou elevada, variando entre 96 e 98% durante os quatorze ciclos, demonstrando assim que a membrana preparada é viável para reutilização.

Lin; Chen; Phattarapattamawong (2016) utilizaram uma estrutura de imidazolato zeolítico à base de zinco (ZIF-8) para remover as gotículas de óleo da água. Os comportamentos de adsorção de gotas de óleo ao ZIF-8 foram estudados analisando a cinética de adsorção e a isoterma com modelos teóricos. A capacidade máxima de adsorção de ZIF-8 pode chegar a 6633 mg.g^{-1} , revelando uma capacidade promissora de ZIF-8 para desmulsificação. O ZIF-8 foi regenerado por um método simples de lavagem com etanol; O ZIF-8 regenerado exibiu mais de 85% de eficiência de regeneração ao longo de seis ciclos. Estas características indicam que o ZIF-8 pode ser um adsorvente promissor e eficaz para remover gotículas de óleo.

2.5.1 Zeólita Mordenita

A mordenita é considerada uma das zeólitas mais ricas em silício e possui razão Si/Al maior ou igual a 5, (SANO *et al.*, 2001). A mesma tem composição ideal $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}n\text{H}_2\text{O}$ de geometria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Cmcm* com unidades básicas formadas por anéis de 5 tetraedros (Figura 12a), ligados entre si por anéis de 4 tetraedros (Figura 12b). A repetição dos arranjos forma cadeias (Figura 12c), que se unem para formar lâminas características da zeólita com 4 diferentes tipos de tetraedros cristalograficamente não equivalentes, T_1 , T_2 , T_3 e T_4 (Figura 12d), em que T corresponde a átomos de Si e Al, e 10 diferentes sítios cristalográficos diferentes de oxigênio (O_1 - O_{10}), (OUMI *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2007).

FIGURA 12 – Esquema de construção para a zeólita mordenita.



Fonte: Macedo (2003).

A Mordenita apresenta alta estabilidade química e térmica, sítios ácidos e grande capacidade de adsorção. Tem estrutura porosa com elevada área específica, e possui canais principais elípticos paralelos à direção [001], um canal reto, cuja abertura é formado por um anel de 12 átomos de oxigênio com dimensões de 6,5 x 7,0 Å; e um segundo canal com poros de 8 átomos de oxigênio (dimensões de 2,6 x 5,7 Å); e canais com poros de 8 átomos de oxigênio com dimensões de 3,4 x 4,8 Å na direção [010] (GIANNETTO, 1990; BRAGA; MORGON, 2007; MACEDO, 2003).

Atualmente, existe um grande interesse na síntese da mordenita, especialmente com altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (*high-sílica*), por proporcionar uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica da estrutura. É relatada na literatura, a síntese da mordenita *high-sílica* com a utilização de agentes orgânicos direcionadores de estrutura, como o hidróxido de benziltrimetilamônio, hidróxido de tetraetilamônio, hexametileneimina e o benzeno-1,2-diol (SHAO *et al.*, 2002).

Embora exista um grande interesse nesta zeólita com altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, o desafio reside no custo oneroso para a produção do material, devido ao uso de direcionadores orgânicos, que além de gerarem efluentes tóxicos durante as etapas de separação dos sólidos (CASCI, 2005), tem um custo elevado, o que inviabiliza a produção destes materiais em larga escala. A possibilidade mais viável para eliminar o uso de direcionadores orgânicos na obtenção da mordenita seria a utilização de sementes de cristalização, pois as mesmas promovem a redução do tempo de cristalização do material, resultando na obtenção de materiais com menor teor de impurezas e o controle do tamanho de partículas (CUNDY; COX, 2005).

Dessa maneira, buscando viabilizar a pesquisa (técnica e economicamente) neste trabalho, a zeólita mordenita foi sintetizada sem uso de direcionadores orgânicos, com adição de cristais de semente. A mesma possui características hidrofílicas em função da sua baixa razão Si/Al, o que a torna atraente para a aplicação a que se destinará na incorporação de membranas tubulares poliméricas PEUAPM e posterior avaliação na separação emulsão óleo/água.

Assim, de acordo com a literatura consultada, nenhum estudo foi realizado, com a finalidade de confeccionar membranas tubulares compósitas a base de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com incorporação de Zeólita Mordenita em percentuais variando de 1 a 5% em massa, observando as mudanças de propriedades químicas e físicas que este material ocasionou no PEUAPM, tendo como objetivo final a utilização dessas membranas no processo de separação de efluentes oleosos.

2.6 IMPORTÂNCIA DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E ZEÓLITAS NA REMOÇÃO DE EFLUENTES OLEOSOS

De acordo com Elanchezhian; Sivasurian; Meenakshi (2014) o descarte de óleos nas águas é prejudicial para o ambiente, pois impede a penetração de luz solar e a absorção de oxigênio a partir do ar e em muitos casos são tóxicos para a vida aquática, e com a crescente demanda por petróleo e seus derivados, a produção de emulsões óleo/água começa a ser um grande problema, portanto, é essencial para realizar o tratamento desses efluentes oleosos.

Sendo assim, diversos materiais vêm sendo estudados, na tentativa de minimizar os impactos provocados por efluentes oleosos. E as argilas organofílicas e zeólitas se inserem neste cenário tecnológico de remoção de efluentes oleosos, isso pelo fato destas possuírem propriedades propícias a adsorção de óleos.

A Tabela 2 apresenta um quadro resumo com os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, no qual se observa os avanços obtidos e a contribuição para a comunidade acadêmica, com a aplicação das argilas organofílicas em processos de separação óleo/água ao longo dos anos, demonstrando seu elevado potencial como adsorvente.

TABELA 2 - Quadro resumo dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais utilizando argilas organofílicas na separação de óleo/água.

AUTOR	TRABALHO
Rodrigues (2009).	Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.
Rodrigues <i>et al.</i> (2010).	<i>Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process. Brazilian Journal of Petroleum and Gas.</i> v. 4 n. 2 p. 049-058, 2010.
Mota <i>et al.</i> (2011).	<i>Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. Brazilian Journal of Petroleum and Gas.</i> v. 5 n. 2 p. 097-107, 2011.
Oliveira <i>et al.</i> (2012).	<i>Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. Brazilian Journal of Petroleum and Gas.</i> v. 6 n. 4 p. 171-183, 2012.
Cunha (2013).	Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campina Grande - PB, 2013.
Mota; Rodrigues; Machado (2014).	<i>Oil–water separation process with organoclays: a comparative analysis. Applied Clay Science</i> 99, 237–245, 2014.

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Rodrigues (2009) pesquisou a capacidade de adsorção de emulsões de óleo/água usando como adsorvente as argilas Brasgel e Cinza modificadas com brometo de cetil trimetil amônio e verificou que as argilas organofílicas usadas foram promissoras no processo de adsorção com capacidade de remoção satisfatória. Os resultados mostraram que as argilas na sua forma organofílica apresentam um grande potencial para remoção do óleo nas emulsões: para a argila Cinza foi obtido um percentual de remoção de 99,26% e para Brasgel de 98,52%.

Rodrigues *et al.* (2010) investigaram sobre o desempenho da argila organofílica como adsorvente no processo de separação óleo/água. Os resultados indicaram que os sais quaternários de amônio foram intercalados entre as camadas de argila. Um delineamento fatorial foi realizado com três pontos centrais em ensaios em banho

finito para determinar a taxa e a capacidade de remoção de óleo pelas argilas organofílicas. Valores tão elevados como 99,3% de eficiência de remoção e 32,5 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos ensaios, indicando assim que o uso de argila organofílica tem grande potencial no processo de separação óleo/água.

Mota *et al.* (2011) examinaram a inclusão de um sal de amônio quaternário, um cloreto de alquil-dimetil-benzilamônio (Dodigen) sobre uma argila verde para avaliar seu desempenho como um adsorvente organofílico no processo de separação óleo/água. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas, Espectroscopia de Infravermelhos, Capacidade de Troca de Cátions, Capacidade de Adsorção e o teste de Inchamento de Foster. Valores tão altos como 94,54% da eficiência de remoção e 37,57 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos ensaios, indicando assim que o uso de argila organofílica tem grande potencial no processo de separação óleo/água.

Oliveira *et al.* (2012) caracterizaram e avaliaram o uso de argila sódica (BSN-03) da Argentina tratada e não tratada. Os testes utilizados difração de raios X para observar a obtenção de organoclays. O espectro mostrou que a distância da argila basal BSN-03 foi modificada, indicando que o sal de amônio quaternário foi intercalado. Dados infravermelhos mostram que o sal de amônio foi incorporado na estrutura de argila, confirmando assim a organofilização. Testes de banho finito determinaram a taxa e a capacidade de remoção de óleo pela argila tratada. Até 49,50 mg/g de capacidade de remoção de óleo (98,99% de eficiência) foi alcançado, indicando que a argila tratada é uma excelente alternativa no processo de remoção de óleo.

Cunha (2013) preparou a argila organofílica por meio da substituição dos cátions (Na^+) interlamelares da argila por cátions quaternários de amônio. Diferentes solventes orgânicos (gasolina, óleo diesel e querosene) foram utilizados para investigar a compatibilidade da argila após a modificação com Genamin, e os resultados indicaram a efetiva afinidade. Testes em banho finito determinaram o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}). Valores acima de 85% de remoção emulsão óleo/água foram atingidos, indicando que a argila Bofe tratada com Genamin é uma excelente alternativa no processo de remoção de óleo.

Mota *et al.* (2014) prepararam e caracterizaram a argila verde modificada com sais de amônio quaternário cloreto de alquil dimetil benzilamônio (ADMBAC) e cloreto

de diestearil dimetilamônio (DSDMAC) destinado a ser utilizado como adsorvente no processo de remoção de óleo em sistema de óleo/água usando banho finito. Foram realizados testes de expansão para avaliar o desempenho das reações de troca iônica e o grau de afinidade com os produtos derivados de petróleo. Houve um aumento no espaçamento basal DRX de argilas modificadas (1,96nm e 2,25nm para os sais DSDMAC e ADMBAC, respectivamente) em comparação com o valor observado (1,56nm) para a argila não modificada. Os organoclays apresentaram eficiência da separação, independentemente do tipo de solvente usado em comparação com o desempenho de argila não modificado. As argilas modificadas exibiram uma capacidade de adsorção muito elevada.

Dessa forma, percebe-se que as argilas organofílicas têm atraído grande interesse devido à sua importância acadêmica e industrial, e seu desempenho na adsorção de óleo e separação óleo/água é considerado satisfatório, como apresentado nos trabalhos publicados.

As membranas zeolíticas são materiais estudados há muito tempo pelo grupo LABNOV (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, especificamente sua preparação. No entanto, há quatro anos atrás iniciou-se a sua aplicação na separação de óleo/água, avaliando seu potencial quanto a esse processo.

A Tabela 3 apresenta um quadro resumo com os trabalhos desenvolvidos no LABNOV, sobre a síntese, caracterização e mais recentemente a aplicação das membranas zeolíticas em processos de separação de óleo/água.

TABELA 3 - Quadro resumo dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais utilizando membranas zeolíticas na separação de óleo/água.

AUTOR	TRABALHO
Santos (2014).	Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à remoção emulsão óleo/água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2014.
Scheibler <i>et al.</i> (2014).	<i>Performance of zeolite membrane (ZSM-5/γ-Alumina) in the oil/water separation process. Desalination and Water Treatment</i> , v. 1, p. 1-7, 2014.

Barbosa; Barbosa; Rodrigues (2015).	<i>Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/α-alumina) and its application in the process of oil-water separation. Desalination and Water Treatment, v.1, p. 1-8, 2015.</i>
Silva; Junior Bezerra; Rodrigues (2016).	Preparação da membrana zeolítica MOR/gama-alumina por síntese hidrotérmica para aplicação em sistema contínuo de separação emulsão óleo/água. In: 11 Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Aracajú/SE, 2016.

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Santos (2014) avaliou a síntese do compósito ZSM-5-MCM-41 e incorporação do mesmo à membrana inorgânica γ -alumina para remoção da emulsão óleo/água. A partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção dos materiais (ZSM-5, MCM-41 e Silicalita-MCM-41) à membrana cerâmica γ -alumina melhorou o processo de separação da emulsão óleo/água. Dentre as três membranas, a MCM-41/ γ -alumina foi a que apresentou pior desempenho na separação da emulsão, o baixo desempenho foi atribuído ao tamanho dos poros da estrutura. Como conclusão geral, as membranas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e Silicalita-MCM-41/ γ -alumina) utilizadas em coluna de separação por membranas são bastante promissoras no processo de separação emulsão óleo/água.

Scheibler *et al.* (2014) estudaram a síntese do material ZSM-5, membrana de γ -alumina e membrana de zeólita ZSM-5/ γ -alumina e avaliaram as membranas na separação óleo/água em um sistema de fluxo contínuo. A remoção de óleo/água, utilizando membrana de γ -alumina ZSM-5, mostrou uma elevada retenção do óleo, obtendo um desempenho superior em relação à membrana de γ -alumina. Isto revela que a inserção de ZSM-5/ γ -alumina no material fez com que este novo material adquirisse uma porosidade inferior, obtida por diminuição da passagem de moléculas de óleo através da estrutura de membrana.

Barbosa; Barbosa; Rodrigues (2015) prepararam a membrana zeolítica (MCM-22/ α -Al₂O₃) em disco α -Al₂O₃ por método de síntese (fricção) e investigada através de separação de água e recuperação de água oleosa. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria de mercúrio. As imagens obtidas por MEV da membrana de zeolítica (MCM-22/ α -Al₂O₃) mostrou que houve formação de uma superfície homogênea sem fissuras ou defeitos na superfície do suporte poroso de α -Al₂O₃. A rejeição de óleo foi monitorada. A incrustação ocorreu como uma camada sobre a superfície da

membrana. O teste mostrou que a membrana de zeolítica MCM-22 tem potencial para separação óleo-água.

Silva; Junior Bezerra; Rodrigues (2016) investigaram a capacidade da membrana cerâmica gama-alumina e membrana zeolítica MOR/gama-alumina em sistema de separação emulsão óleo/água. De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar a efetiva formação das membranas a partir dos métodos utilizados. Foi possível observar que as membranas preparadas apresentaram potencial no processo de tratamento da água contendo óleo, observando-se que a membrana Zeolítica MOR/gama-alumina apresentou um maior percentual de remoção quando comparada com a membrana cerâmica gama-alumina.

Neste sentido, verifica-se a importância em estudar a utilização de zeólitas, buscando avaliar seus potenciais de separação. Isso porque a mesma apresenta propriedades propícias ao processo de separação como alta estabilidade térmica, química e mecânica além da alta capacidade de adsorção química, apresentam uma variação desde altamente hidrofílicas a hidrofóbicas, são bastante seletivas e apresentam alto peneiramento molecular, resistência a altas pressões, apresentam uma aplicação de longa duração (JULBE, 2007).

Logo, aliado as excelentes propriedades tanto das argilas organofílicas quanto das zeólitas, visando aumentar o desempenho e estabilidade das membranas poliméricas, neste trabalho, foram preparadas membranas tubulares poliméricas (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular - PEUAPM) e membranas compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) avaliando e comparando seus potenciais no processo de separação de efluentes oleosos.

2.7 MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMPÓSITAS NA SEPARAÇÃO DE EFLUENTES OLEOSOS

A área de compósitos de polímeros tem crescido constantemente desde que o primeiro compósito foi criado nos Laboratórios de Pesquisa Central da Toyota com a produção de um compósito de nylon 6/argila que apresentou melhorias das propriedades físico-mecânicas comparativamente ao polímero puro, incluindo aumento da resistência à tração, novo módulo e temperatura de distorção de calor sem perda de resistência ao impacto (KOJIMA *et al.*, 1993). Depois disso, outras partículas foram adicionadas ao polímero com propósitos semelhantes e, por isso, o

aprimoramento mecânico das propriedades de polímero tornou-se uma das áreas mais exploradas de compósitos (LOPES; MARTINS; LANCEROS-MENDEZ, 2014). Essa combinação de materiais e processamento permitiu a obtenção de compósitos com propriedades especiais que não existem no material original. Essas propriedades dependem de muitos fatores, incluindo a relação de aspecto da carga, grau de dispersão, orientação da carga na matriz e adesão na interface carga-matriz (ESPESO *et al.*, 2006; GARCÍA *et al.*, 2007; CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009).

O desenvolvimento de membranas com propriedades personalizadas é uma questão chave a ser abordada para explorar melhor as potencialidades dos processos de separação baseados em membrana. Esses sistemas são compostos em que uma fase orgânica e uma fase inorgânica coexistem para ter efeitos sinérgicos nas propriedades da membrana (FONTANANOVA *et al.*, 2017).

A Tabela 4 apresenta trabalhos reportados na literatura utilizando membranas compósitas na separação de efluentes oleosos.

TABELA 4 - Quadro resumo de trabalhos consultados na literatura utilizando membranas compósitas na separação efluentes oleosos.

AUTOR	MEMBRANA COMPÓSITA	% DE REJEIÇÃO
Zhanga <i>et al.</i> (2009)	(PSF/SZY)	99,16
Biron <i>et al.</i> (2012)	PA 66/alumina	92,00
Liu <i>et al.</i> (2016)	(PVDF)/quitosana-sílica	99,00
Saadati; Pakizeh (2017)	PSF/Pebax/(F-MWCNTs)	99,26
Islam; Mccutcheon; Rahaman (2017)	PVAc/(N6/SiO ₂)	99,20
Yuan <i>et al.</i> (2017)	(PVDF)/(PSMA)	99,98

Fonte: PRÓPRIA (2017).

ZHANGA *et al.* (2009) prepararam membranas de polissulfona (PSF) adicionadas de zircônia com íon sulfato (SO₄²⁻/ZrO₂-Y₂O₃; partículas SZY) a fim de melhorar as propriedades hidrofílicas e anti-incrustantes das membranas. Essas novas membranas compósitas organo-inorgânica (PSF/SZY) foram confeccionadas por um processo de sol-gel. As membranas compósitas foram consideradas viáveis no tratamento de águas residuais contendo óleo, com retenção de óleo de até 99,16% o que satisfaz as exigências mínimas estabelecidas pelo órgão regulamentador.

Biron *et al.* (2012) prepararam membranas compósitas PA 66/alumina. As membranas foram avaliadas em ensaios de permeabilidade e eficiência de separação

de emulsões óleo/água. Os resultados obtidos mostraram que as membranas compósitas preparadas com PA66 são eficientes na separação de emulsões de água/óleo. Quando comparados aos resultados, em concentrações maiores de óleo o fluxo diminui e a retenção aumenta de modo significativo, para o suporte cerâmico e membranas com uma e duas impregnações, a membrana com duas impregnações de PA66 apresenta maior eficiência (92 mg. L⁻¹).

Liu *et al.* (2016) fabricaram membranas de fluoreto de polivinilideno com revestimento de nanopartículas de quitosana-sílica usando glutaraldeído. As membranas modificadas apresentaram superhidrofilicidade superior, e, portanto, separou emulsão óleo/água com uma eficiência de separação maior que 99,00%, tornando-se promissora para aplicações práticas de separação de emulsão óleo/água.

Saadati; Pakizeh (2017) estudaram o efeito da adição de 0,5, 1 e 2% em peso de nanotubos de carbono multi-funcionalizados (F-MWCNTs) nas propriedades de morfologia e separação de membranas compósitas polissulfona (PSF/Pebax), caracterizadas e usadas em separação de emulsão óleo/água. O efeito da pressão sobre o fluxo de permeado e a rejeição do óleo foram examinados e analisado. Os resultados provaram que a inserção de cargas foi eficiente e as membranas apresentaram percentual de rejeição de até 99,26% de óleo.

Islam; Mccutcheon; Rahaman (2017) prepararam membranas de microfiltração de acetato de polivinilo (PVAc) compósitas contendo nylon 6 e sílica (N6/SiO₂) para o tratamento de emulsões óleo/água e alcançou rejeição de óleo de até 99,20% obtidas a partir de concentrações de óleo de até 1000 mg/L.

Yuan *et al.* (2017) confeccionaram e avaliaram uma série de membranas compósitas de fluoreto de polivinilideno (PVDF)/poli (metacrilato de estearilo - PSMA) com uma superfície altamente hidrofóbica foram fabricadas utilizando um método de separação de fase induzido por não solvente. Os efeitos do PSMA na morfologia da membrana, hidrofobicidade e desempenho de separação óleo/água foram estudados. As membranas compostas de PVDF fabricadas com molhabilidade especial podem facilmente separar as emulsões de óleo/água estabilizadas, e a pureza do óleo no filtrado após a separação atingiu 99,98%.

Sendo assim, é possível verificar que existem vários trabalhos que tratam da aplicação de membranas compósitas, no entanto, na literatura consultada não foram encontrados trabalhos tratando de membranas compósitas com o polímero especificado neste trabalho (PEUAPM), tampouco a incorporação de argila Chocolate

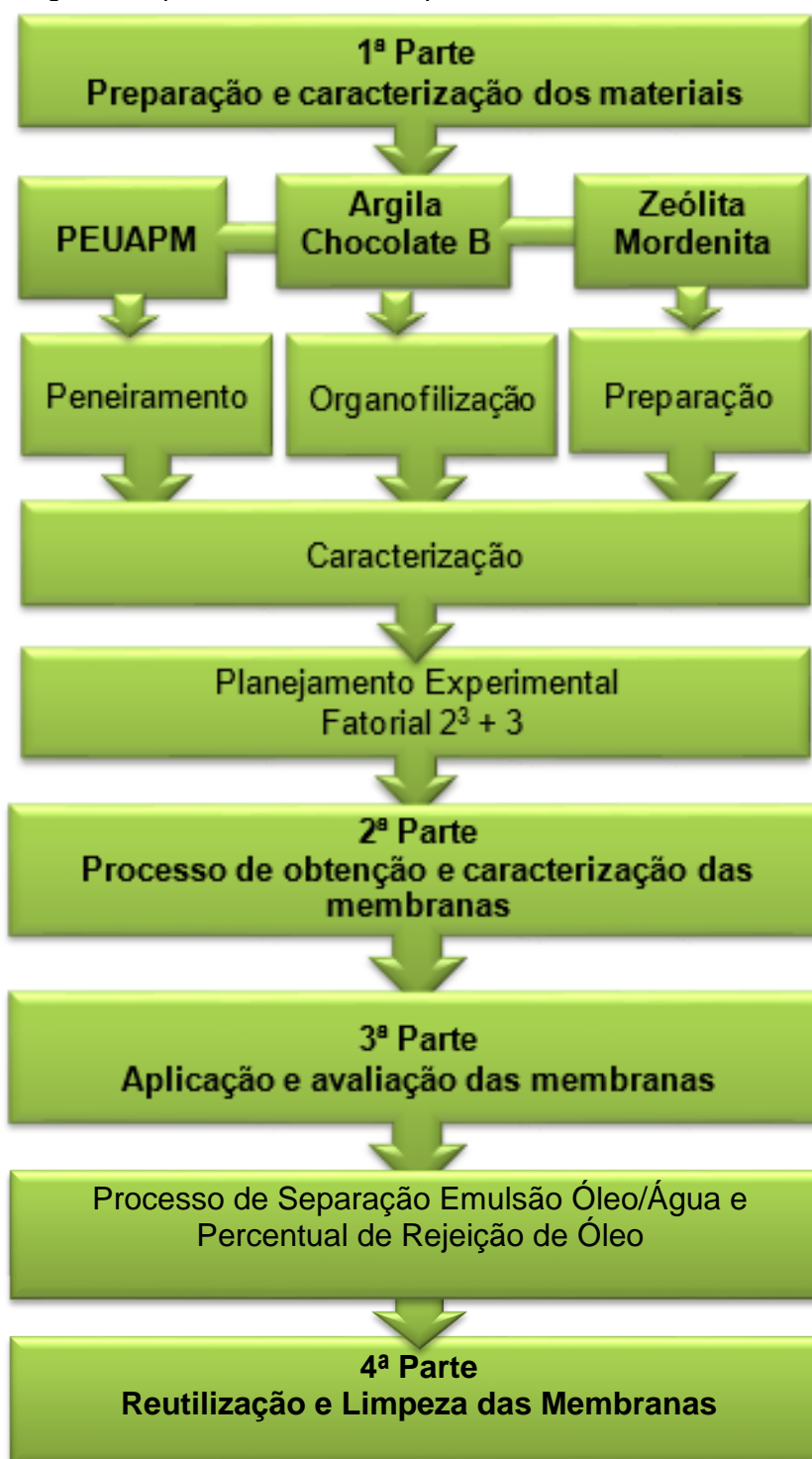
B organofílica ou zeólita Mordenita, o que confere a este trabalho ineditismo da aplicação desses materiais na incorporação de membranas PEUAPM, além da modificação com PEBD e do método sinterização dessas membranas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho está sendo desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), situada no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e no laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da mesma instituição.

As etapas de todo o trabalho estão apresentadas na Figura 13. O mesmo foi dividido em três partes, na qual a primeira foi direcionada para a preparação e caracterização dos materiais: Polímero PEUAPM, argila Chocolate B e zeólita Mordenita). Na segunda parte ocorreu o processo de obtenção e caracterização das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B Organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita), e a última parte foi desenvolvida a aplicação e avaliação acerca do desempenho das membranas na separação de emulsões óleo/água de efluente oleoso sintético.

FIGURA 13 – Diagrama representativo das etapas deste trabalho.



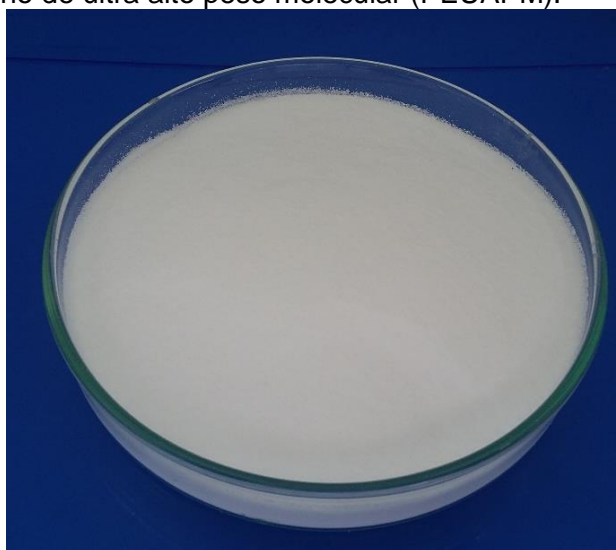
Fonte: PRÓPRIA (2017).

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A relação dos materiais utilizados nesta pesquisa está descrita abaixo:

1. Materiais: Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM UTEC-3041) fornecido pela empresa Braskem (Figura 14); argila Chocolate B (Figura 15), proveniente da empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S. A., situada no município de Boa Vista/PB; Zeólita Mordenita (Figura 16), em que a mesma foi preparada no próprio laboratório por processo hidrotérmico.
2. Reagentes: Carbonato de sódio PA (Na_2CO_3) fornecido pela empresa Synth; sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) fornecido pela empresa Clariant; clorofórmio P. A. (Synth); tolueno fornecido pela empresa Química Moderna; PEBD fornecido pela empresa Braskem; hidróxido de sódio (NaOH) fornecido pela Merck; aluminato de Sódio (NaAlO_2) fornecido pela Reagen; sílica Aerosil 380 (SiO_2) fornecido pela Degusa).
3. Vidrarias/equipamentos/materiais auxiliares: Pipetas; frascos de erlenmeyer; balões; proveta; vidro de relógio; béqueres; seringas de vidro; *shaker* (*Biotech International* e *New Brunswick Scientific*); pHmetro digital (*Gehaka* – PG2000); termômetro; peneira com malha ABNT nº 200 *mesh* (abertura de 0,074 mm); balança analítica (*Marte* – AL 200C); estufa (*Fanem* – 315 SE); mufla (*Supply* – CSF 1200); autoclaves de aço inoxidável; cadinhos de teflon; espectrofotômetro de UV – visível (Pró- análise, UV- 1600); agitador/aquecedor (IKA); bomba a vácuo (Quimis – O 355 B); bomba peristáltica (Cole-parmer - Modelo 7554-95); agitador mecânico (Fisaton, 713D); agitador mecânico de alta velocidade (Marconi, MA 147); óleo lubrificante mineral 20W-50, Lubrax.

FIGURA 14 – Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).



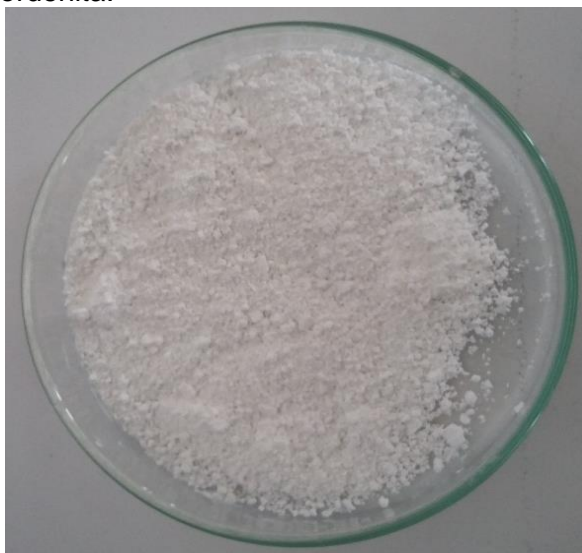
Fonte: PRÓPRIA (2017).

FIGURA 15 – Argila Chocolate B Organofílica.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

FIGURA 16 – Zeólita Mordenita.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular – PEUAPM (código 3041) foi fornecido pela Braskem S. A., em forma de pó, possui massa molar de $3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, tamanho médio de partículas $150 \text{ }\mu\text{m}$, densidade de $0,925 \text{ g.cm}^{-3}$ e viscosidade intrínseca 14 dl.g^{-1} . O pó foi classificado por tamanho por meio de peneiramento passante em peneira ABNT #200, ou seja, com grãos de tamanhos menores que $75 \text{ }\mu\text{m}$. Na Tabela 5 estão apresentados alguns valores das principais propriedades do PEUAPM.

TABELA 5 - Propriedades típicas do PEUAPM.

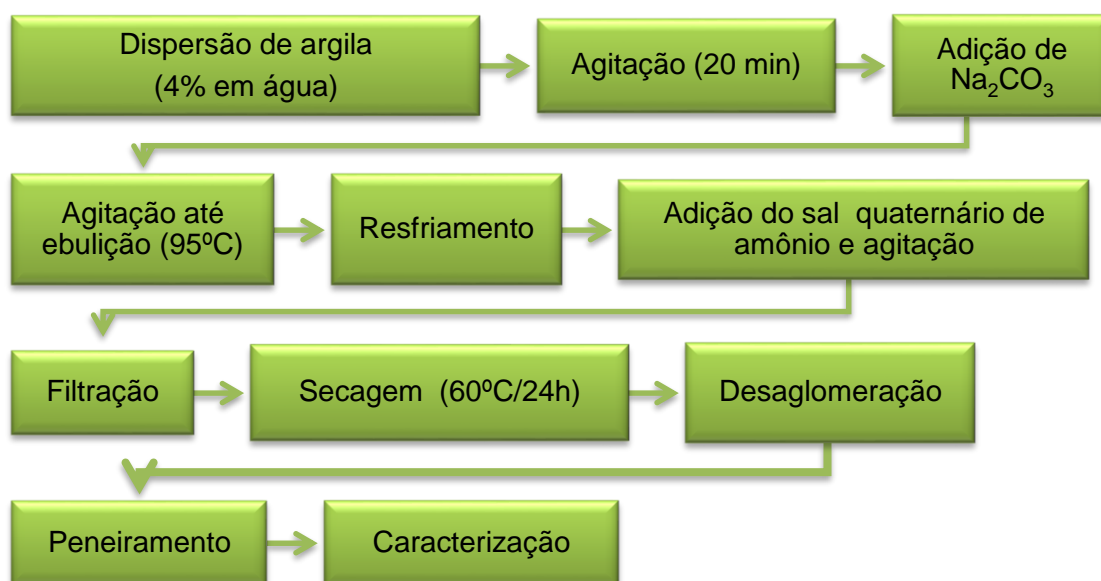
PROPRIEDADES DO PEUAPM	MÉTODO	VALORES	UNIDADES
Massa molar	Braskem	3×10^6	g.mol^{-1}
Densidade	ASTM D 792	0,925	g.cm^{-3}
Temperatura de fusão	ASTM D 3418	133	$^{\circ}\text{C}$
Tamanho médio de partículas Dp 50	ASTM D 1921	150	μm
Resistência à tração na ruptura	ASTM D 638/ISO 597	>30	Mpa

Fonte: BRASKEM (2017).

3.2.2 Organofilização da Argila Chocolate B natural

As argilas são materiais muito usados e que atualmente apresentam inúmeras aplicações devido as interessantes propriedades que apresentam. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila, e muda sua natureza hidrofílica para organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA; MORALES; VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

Na Figura 17 está apresentado o diagrama com os procedimentos para organofilização da argila Chocolate B.

FIGURA 17 – Diagrama das etapas de preparação da argila Chocolate B organofílica.

Fonte: PRÓPRIA (2017).

A preparação da argila organofílica foi baseada em Pereira *et al.* (2005). Inicialmente a argila Chocolate B foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT Nº 200 (abertura de 0,075mm) sendo adicionada lentamente e sob agitação mecânica constante, em béquer de vidro contendo 768mL de água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila, após a dispersão o material permaneceu em constante agitação por 20 minutos. Em seguida, foi acrescentada à dispersão aquosa, uma solução de carbonato de sódio concentrado a 20%, sob agitação constante e aquecimento até 95°C, tornando assim a amostra na forma mais sódica possível. Após a troca catiônica e resfriamento natural da dispersão foi acrescentado aos poucos o sal quaternário de amônio (Genamin®) na proporção de 100 meq/100g de argila (Figura 18), após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos.

FIGURA 18 – Comportamento da argila Chocolate B no processo de Organofilização: Sob agitação constante e aquecimento até 95°C (a); Ao final do processo de agitação sob resfriamento natural (b).



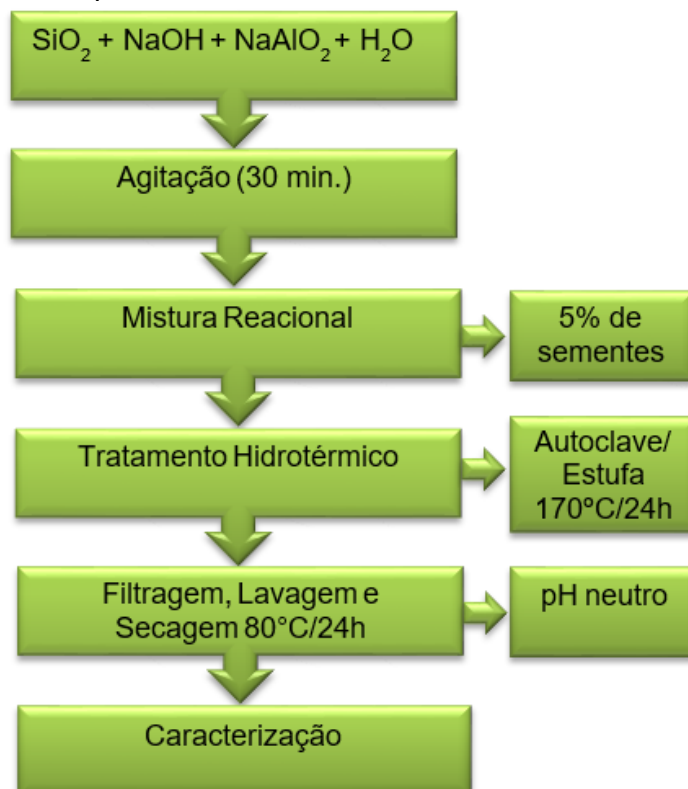
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Depois da agitação, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada para ser retirado o excesso de sal. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram secos em estufa a 60°C \pm 5°C por 24 horas e caracterizados.

3.2.3 Preparação da Zeólita Mordenita

A Síntese da zeólita Mordenita foi preparada hidrotermicamente de acordo com a metodologia descrita por Kim e Ahn (1991), conforme pode ser apresentado na Figura 19. A composição da mistura reacional utilizada é representada da seguinte forma: $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$.

FIGURA 19 – Diagrama representativo da síntese da zeólita Mordenita.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Nesta síntese, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, em seguida acrescentado o aluminato de sódio dissolvido em água à solução inicial, à temperatura ambiente. A esta mistura foi adicionado a sílica Aerosil 380, lentamente. A mistura reacional foi levada a agitação mecânica por 30 minutos (Figura 20a) e aos poucos foram adicionado 5% de sementes da zeólita Mordenita comercial fornecida pela Zeolyst. Em seguida, o gel foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável (20b) e levado para a estufa (20c), onde permaneceu por 24 horas a uma temperatura de 170°C (tratamento hidrotérmico). Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80°C por um período de 24 horas.

FIGURA 20 – Síntese da zeólita Mordenita: agitação da mistura reacional (a); transferência do gel (b); colocados em estufa a 170°C (c).

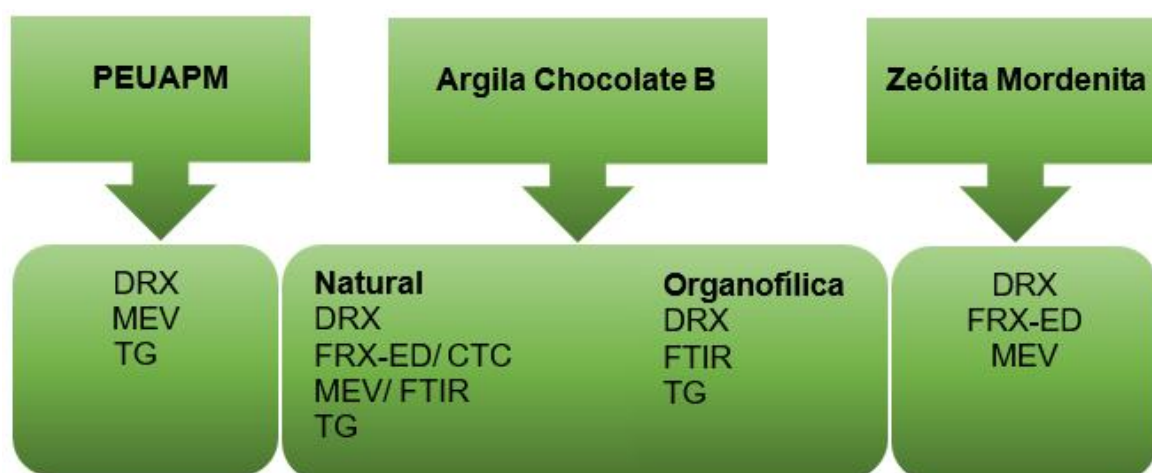


Fonte: PRÓPRIA (2017).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

É de fundamental importância a caracterização de materiais a serem utilizados em processos, devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo. A caracterização poderá compreender a avaliação de propriedades mecânicas, químicas, físicas, térmicas e até mesmo a combinação de duas ou mais destas propriedades. A Figura 21 apresenta o diagrama representativo das várias caracterizações realizadas nos materiais utilizados na produção das membranas poliméricas e compósitas (PEUAPM/argila organofílica Chocolate B e PEUAPM/zeólita Mordenita).

FIGURA 21 – Diagrama representativo das caracterizações dos materiais (PEUAPM, argila Chocolate B natural e organofílica e zeólita Mordenita).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) foi caracterizado pelas técnicas de Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TG). Já a argila Chocolate B natural foi

caracterizada pelas técnicas: Difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Enquanto que a argila organofilizada foi caracterizada por meio das técnicas de Difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG).

A Zeólita Mordenita foi caracterizada por meio das técnicas de Difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As caracterizações de Difratometria de raios X (DRX) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foram efetivadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Já as análises de Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA), da mesma instituição, enquanto que a Análise Termogravimétrica (TG) e a Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores da Universidade Federal de Alagoas e no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife/PE, respectivamente.

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A Difratometria de raios X é considerada uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos descobrindo aplicações em diversos campos do conhecimento como, por exemplo, nas engenharias de materiais, química, mecânica, minas, dentre outros.

A técnica de Difratometria de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas, pois permite observar como os elementos químicos estão ligados. Isto é possível porque na maior parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o

mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (ALBERS *et al.*, 2002).

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (ALBERS *et al.*, 2002):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad (1)$$

em que:

n: Ordem de reflexão;

λ : Comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada;

$d_{(hkl)}$: Distância entre os planos;

θ : Ângulo de Bragg do plano cristalino.

Para realização de caracterização de Difractometria de raios X, as amostras (PEUAPM, argila Chocolate B e zeólita Mordenita) foram analisadas por meio do método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre uma porção da amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte de alumínio, empregando-se um Difractômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 $^\circ$ a 50 $^\circ$.

3.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

A análise química por Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva tem por objetivo determinar a composição química de uma amostra identificando e quantificando os percentuais de óxidos presentes.

Para esta análise foi necessário que a amostra estivesse homogênea e peneirada em malha 200 *mesh* (abertura de 0,075 mm). O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu 720 com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas condições tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar.

3.3.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica, que é definida em termos de miliequivalentes por 100 g de argila, é a habilidade relativa das argilas de carregar cátions trocáveis (CHILINGARIAN; VORABUTR, 1981). No caso de síntese de argilas organofílicas é

um dado essencial que indica quanto do sal quaternário de amônio deve ser empregado para fazer a modificação da argila.

Na determinação da CTC, primeiramente foram pesadas 5,0 g da amostra da argila Chocolate B onde foram colocadas em um frasco erlenmeyer com 200 mL de acetato de amônio 3 M, sendo a dispersão mantida sob agitação por 12 horas.

Em seguida, foi feita a separação das fases por centrifugação para a obtenção da amostra, sendo centrifugado lavado com álcool etílico com o intuito de retirar o excesso de acetato de amônio, sendo então, centrifugado novamente. Feito isso, o material foi transferido para um vidro de relógio e levado para estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, por 24 horas.

Retirado da estufa, foi feita a desagregação do material e pesados 1,5 g deste, transferidos para um frasco de kjeldahl, sendo adicionados 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e feita a acoplagem do frasco no destilador kjeldahl. Depois, foi adicionado hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de kjeldahl ficasse com coloração rosa. Logo em seguida, foi feita injeção de vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. A amônia desprendida foi passada por um destilador e recebida em um erlenmeyer contendo 50mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquiriu cor verde à medida que foi recebendo a amônia.

Encerrada a destilação, o frasco erlenmeyer foi retirado do sistema e procedida a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração para vermelho. O volume (mL), gasto na titulação, foi então anotado. Para determinar o valor da CTC foi utilizada a Equação 3:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (3)$$

em que:

CTC: Capacidade de troca catiônica (meq/g);

N: Normalidade do HCl (0,1 N);

f: Fator de correção do ácido ($f = 1$);

V_{HCl} : Volume de HCl gasto na titulação (mL);

M: Massa da amostra (g).

Na determinação da capacidade de troca catiônica da argila Chocolate B foi utilizado um equipamento destilador Kjeldahl modelo MA – 036 PLUS.

3.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas de caracterização mais comuns existentes, que permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. A mesma fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase de alquilamônio entre as galerias do argilomineral. A técnica se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos, que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

De acordo com Faccio; Silva; Pereira (2015) as principais aplicações para esta técnica são: a) Identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos; b) Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas; c) Determinação quantitativa de compostos em misturas; d) Identificação de componentes de reação e estudo cinético das reações.

As amostras de argilas (natural e organofílica) foram submetidas a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de amostra e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (AVATAR TM 360 ESP FT-IR), na região 4000-400 cm^{-1} .

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado e também as etapas de desidratação e decomposição da argila (PAIVA; MORALES; VALENZUELA-DÍAZ, 2008).

Em uma análise termogravimétrica (TG), a massa de uma amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do

tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada. Um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo é denominado de termograma ou curva de decomposição térmica (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As curvas térmicas das amostras foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas, em um equipamento de Termogravimetria (TG) de marca Shimadzu e modelo DTG-60H, com uso de vazão de 50 mL de nitrogênio. min^{-1} , variando da temperatura ambiente até 1000°C , utilizando a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. A alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através dessa técnica é possível obter informações morfológicas e químicas de diferentes amostras. O aparelho utilizado para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550 - Superscan. As amostras foram depositadas em uma fina camada sobre um porta amostra de alumínio e em seguida foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi realizado um planejamento fatorial para análise dos efeitos de dois fatores no experimento. Planejamentos desse tipo são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Para executar um planejamento fatorial é necessário, em primeiro lugar, especificar os níveis em que cada fator estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos) que foram empregados nos experimentos. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis. Entretanto, para aumentar a margem explorada empregam-se três pontos centrais entre as variáveis, constituindo assim, sete (7) experimentos realizados. Nos planejamentos experimentais em que as variáveis são exploradas em dois níveis é comum codificá-las usando sinais (+) e (-), quando se opta por utilizar também um ponto central, este deve ser representado por (0). A atribuição destes sinais aos níveis superiores, centrais e inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento (MONTGOMERY, 1996).

A metodologia de planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais foi utilizada para avaliar o processo de remoção de efluentes oleosos, de forma individualizada, sobre as membranas (argila Chocolate B organofílica/PEUAPM e zeólita Mordenita/PEUAPM), pois possibilitará a análise dos efeitos simultaneamente de dois tipos de fatores no experimento. O método envolverá 2^2 , equivalente a 4 ensaios, além de três no ponto central, totalizando 7 experimentos para cada tipo de membranas tubulares poliméricas (argila Chocolate B organofílica/PEUAPM e zeólita Mordenita/PEUAPM).

A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais que foram realizados nesta pesquisa estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - Matriz de entrada dos dados da preparação das membranas compósitas.

ENSAIO	% DE MASSA (A/Z)	TEMPO (min)
1	1 (-1)	60 (-1)
2	5 (+1)	60 (-1)
3	1 (-1)	120 (+1)
4	5 (+1)	120 (+1)
5	3 (0)	90 (0)
6	3 (0)	90 (0)
7	3 (0)	90 (0)

*A/Z: Percentual de argila Chocolate B organofílica e zeólita Mordenita (individualmente) em PEUAPM.

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Com objetivo de analisar se a utilização da argila Chocolate B organofílica e zeólita Mordenita, nas membranas resultaram em melhorias para possíveis aplicações na separação de efluentes oleosos, também foram produzidas membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) sem adição de argila e zeólita, para os três tempos de sinterização estudados (60, 90 e 120 min), podendo dessa forma, ser realizado um estudo comparativo das membranas confeccionadas.

3.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.5.1 Preparação das membranas tubulares Poliméricas e Compósitas

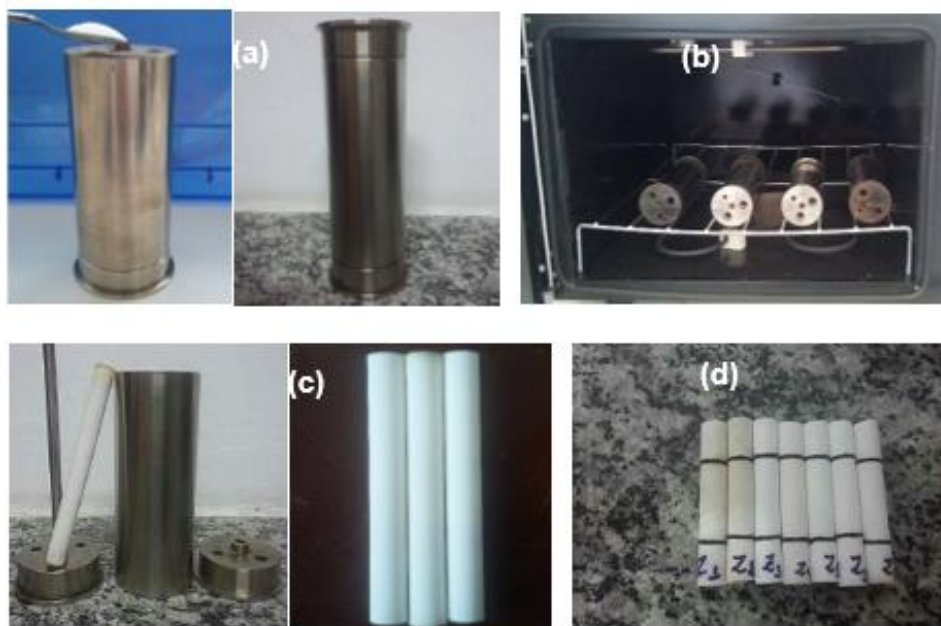
Para a confecção das membranas (PEUAPM, PEUAPM/argila organofílica Chocolate B e PEUAPM/zeólita Mordenita) foi utilizado o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular de nome comercial UTEC catalogado como 3041, na forma de pó fornecido pela Braskem S/A.

O método utilizado para obtenção das membranas foi o de sinterização, ou seja, da fusão incipiente de pós (CARVALHO *et al.*, 2009) (Figura 22). Após ser peneirado, o polímero PEUAPM foi misturado mecanicamente com argila Chocolate B e zeólita Mordenita (individualmente) em percentuais de 1, 3 e 5%. Sendo, portanto, produzidas três composições diferentes para a preparação das membranas (argila Chocolate B/PEUAPM e zeólita Mordenita/PEUAPM): (1, 3 e 5%). As misturas foram colocadas em moldes metálicos tubulares (feito de aço inoxidável nas seguintes dimensões: 110,86 mm de altura; 46,70 mm diâmetro externo e 9,60 mm diâmetro interno) conforme representado na Figura 22 (a), untados com desmoldante.

Para obter uma melhor acomodação dos grãos e promover a expulsão de ar no interior do recipiente, o molde cheio foi submetido a vibrações na bancada (10 batidas x 5 cm de altura da bancada). Em seguida, os moldes foram completados com a mistura, fechados e o conjunto levado a um forno elétrico pré-aquecido a uma temperatura de 210°C (22b), onde foram mantidos por um tempo de 60, 90 e 120 minutos. Imediatamente após o término do tempo de sinterização, os moldes foram retirados do forno e deixados na bancada para que resfriassem até a temperatura ambiente.

Logo após o resfriamento, os moldes foram abertos e as membranas cilíndricas produzidas (Figura 22 c e d), foram removidas, catalogadas e armazenadas.

FIGURA 22 – Processo de sinterização das membranas: (a) Adição do pó no molde metálico tubular. (b) Conjunto levado ao forno pré-aquecido (210°C); (c) Retirada das membranas tubulares (d) Membranas tubulares catalogadas.

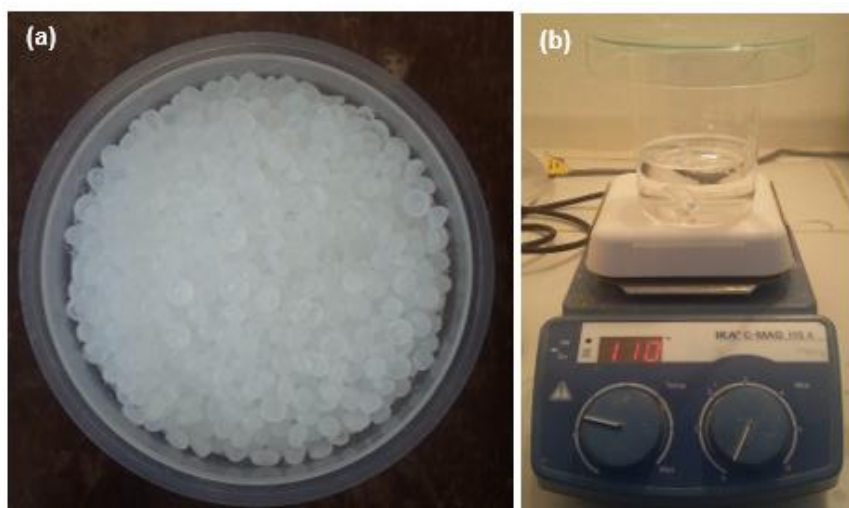


Fonte: PRÓPRIA (2017).

3.5.1.1 Modificação das membranas

Visando reduzir o tamanho de poros das membranas de PEUAPM, PEUAPM/argila Chocolate B e PEUAPM/zeólita Mordenita, uma modificação da superfície interna das membranas foi realizada por impregnação com solução diluída de polietileno de baixa densidade – PEBD (Figura 23) em tolueno (CARVALHO *et al.*, 2009).

FIGURA 23 – Processo de revestimento das membranas por PEBD: PEBD (a); PEBD e tolueno colocados em placa aquecedora a 110°C (b).



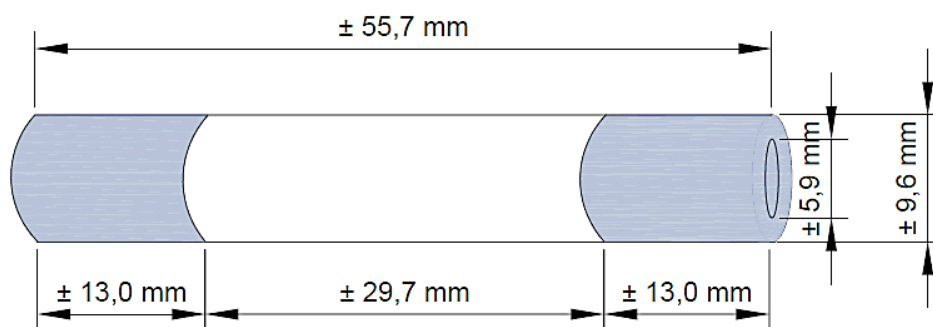
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na preparação do revestimento das membranas por PEBD, os grânulos de PEBD foram fragmentados em partículas ainda menores pelo processo simples de corte, com o intuito de aumentar a área de contato do polímero com o tolueno e assim diminuir o tempo de aquecimento necessário para a total dissolução do polímero.

Para tanto, uma solução na proporção de 1/100 de PEBD em tolueno foi preparada a quente (110°C) e deixada resfriar a temperatura ambiente. As membranas foram submersas na solução, onde permaneceram por 15 segundos. Decorrido este tempo as membranas foram secadas a temperatura ambiente, por cerca de 72h, até a remoção total de tolueno, sendo então, levadas para as devidas caracterizações.

Feito isto, as extremidades da membrana foram impermeabilizadas com cola epóxi (aproximadamente 13 mm de cada extremidade) para que fosse possível evitar a penetração da água pela secção transversal da membrana, quando acoplada ao sistema de teste contínuo, o que alteraria o resultado da análise. Na Figura 24 estão apresentadas as dimensões da membrana tubular produzida nesse trabalho.

FIGURA 24 – Dimensões das membranas tubulares poliméricas e compósitas.



Fonte: OLIVEIRA (2016).

Para determinação do fluxo permeado em função do tempo foi considerada a área interna da membrana, sendo descontada a parte impermeabilizada. O cálculo da área útil das membranas (A) foi realizado conforme equação 4:

$$A = \pi \times d \times l \quad (4)$$

em que:

d : Diâmetro interno da membrana (m).

l : Comprimento útil da membrana (29,7 mm).

3.5.2 Caracterização das membranas

A caracterização de meios não porosos ou densos envolve o estudo das propriedades e da morfologia do material, além das condições operacionais (SCOTT, 1995). De acordo com Bueno *et al.* (2016) as informações sobre a estrutura química, a hidrofobicidade e a carga são necessárias para uma melhor compreensão da estabilidade da membrana em diferentes condições.

Dessa forma, as membranas foram caracterizadas por meio das técnicas de Difratometria de raios X, Resistência química, Capacidade de absorção de água, Determinação da porosidade, além da observação do comportamento das membranas em fluxo de água, assim como, sua avaliação de permeado na remoção de óleo/água.

3.5.2.1 Difratometria de raios x (DRX)

A técnica de Difratometria de raios x empregada nas membranas poderá comprovar a presença dos materiais utilizados na produção das membranas compósitas (argila organofílica Chocolate B e zeólita Mordenita), apresentando, por exemplo, pico característico da argila organofílica. A técnica desta caracterização segue conforme seção 3.3.1.

3.5.2.2 Resistência Química

Os ensaios de resistência química das membranas foram realizados com a finalidade de avaliar a estabilidade das membranas quando submetidas a diferentes meios, simulando possíveis soluções na microfiltração (BELLINCANTA *et al.*, 2011). Foi realizado o controle da perda de massa das membranas preparadas em diferentes soluções de pH, entre 2,5 e 12, em clorofórmio (CHCl_3), etanol e solução de cloreto de sódio (NaCl) a temperatura constante ($25^\circ\text{C} \pm 2$). As membranas foram mantidas nas soluções por 24 horas (Figura 25) e após secas em estufa à 60°C por 24 horas, para posterior pesagem e avaliação da perda de massa.

FIGURA 25 – Ensaios de resistência química das membranas tubulares poliméricas e compósitas.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

3.5.2.3 Determinação de absorção de água e Porosidade

Para a determinação da absorção de água, as membranas com diferentes massas foram colocadas em um pesa filtro em contato com água. O sistema foi mantido a temperatura ambiente. As membranas foram pesadas após 48 horas. O conteúdo percentual de água foi calculado como definido na Equação 5 (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008):

$$\text{Água}(\%) = \frac{W_u - W_s}{W_s} \times 100 \quad (5)$$

em que:

W_u : Peso da membrana úmida (g);

W_s : Peso da membrana seca (g).

Para efeito de cálculo da porosidade das membranas tubulares poliméricas e compósitas, a densidade foi determinada. A mesma foi determinada segundo a norma ASTM D 792-08 (ASTM, 2008).

O tamanho do poro e a porosidade superficial da membrana são dois fatores que afetam o desempenho da membrana. Na realidade, a rejeição e o fluxo de uma membrana para separação de óleo/água dependem da porosidade e do tamanho dos poros (MANSOURIZADEH; AZAD, 2014). Neste estudo, foram estimadas as porosidades das membranas tubulares poliméricas e compósitas, utilizando um teste de imersão das membranas em n-octanol.

A porosidade total da membrana, ε , é definida como o volume dos poros dividido pelo volume total da membrana (LUO *et al.*, 2002; MANSOURIZADEH; ISMAIL, 2010). A porosidade (Figura 26) foi determinada pela imersão das membranas em n-octanol durante 24 horas e calculada pela Equação 6 (WANG *et al.*, 2009):

$$\varepsilon = \frac{(m_b / \rho_b)}{(m_b / \rho_b + m_p / \rho_p)} \times 100\% \quad (6)$$

em que:

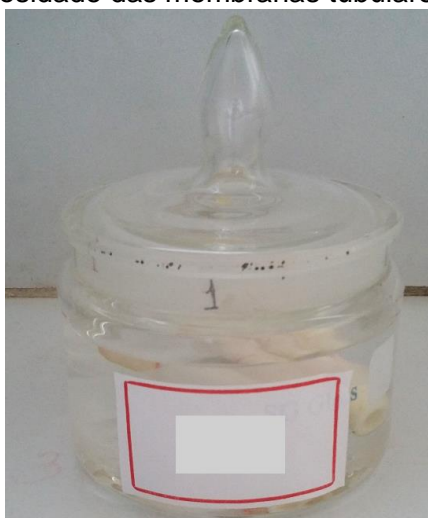
m_p : Massa inicial da membrana (g);

m_b : Massa absorvida de n-octanol (g);

ρ_p : Densidade da membrana (g.cm^{-3});

ρ_b : Densidade do n-octanol (g.cm^{-3}).

FIGURA 26 – Ensaio de porosidade das membranas tubulares poliméricas e compósitas.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

3.6 APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS

3.6.1 Preparação das Emulsões óleo/água

As membranas tubulares poliméricas e compósitas foram submetidas aos ensaios em escala de laboratório para avaliação do comportamento de fluxo e seletividade. Assim as emulsões foram preparadas utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo Lubrax SL SAE 20W/50 – API SL (Figura 27a) que possui em

sua composição, aditivos antidesgastes, antioxidantes, base mineral, detergentes/dispersantes, inibidor de espuma, aumentador do índice de viscosidade.

Foi utilizado um agitador mecânico de alta rotação (17000 rpm) (Figura 27b), rotação esta suficiente para a formação das emulsões estáveis.

FIGURA 27 - Imagens ilustrativas do óleo lubrificante que foi utilizado para a preparação das emulsões óleo/água (a) e agitador de alta rotação (b).



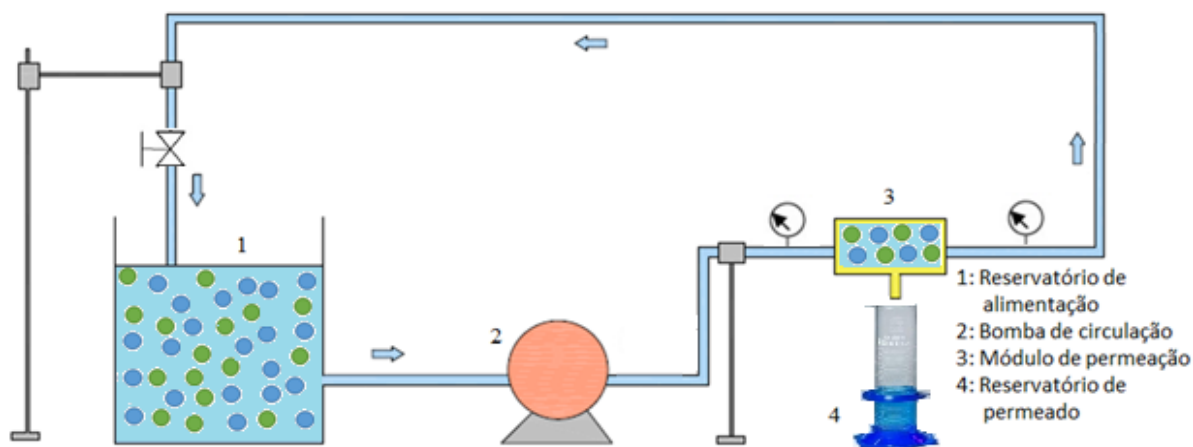
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na preparação das emulsões foram adicionados 0,1 g do óleo lubrificante, para cada litro de água, ou seja, 100 ppm de óleo em água. Este valor foi selecionado por representar cinco vezes a concentração que o CONAMA (2011) de resolução Nº 430, permite para o lançamento de óleos minerais, que é de até 20 mg. L⁻¹. A mistura passará 20 minutos em agitação mecânica intensa, para que aconteça a solvatação do óleo na água.

3.6.2 Avaliação do Desempenho das Membranas Poliméricas e Compósitas

Primeiramente foi avaliada a permeabilidade das membranas utilizando água destilada, a partir da avaliação do fluxo num sistema em escala de laboratório, ilustrado na Figura 28. Em seguida ocorrerá a avaliação do sistema quanto ao fluxo de emulsão óleo/água, por meio da filtração em escoamento tangencial.

FIGURA 28 - Ilustração esquemática do sistema de fluxo contínuo que foi utilizado nos testes de separação de efluentes oleosos, em escala de laboratório.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

O sistema consiste dos seguintes componentes: Reservatório de alimentação (água destilada ou emulsão óleo/água) com capacidade para 2000 mL; Bomba de circulação peristáltica com motor elétrico de 37 W (0,05 HP); Módulo de permeação em cobre, com vedações de silicone, para instalação da membrana tubular em seu interior; Dois reservatórios para o permeado com capacidade para 1000 mL (um para coletar a solução permeada pela membrana e o outro para coletar a solução permeada pela membrana enquanto se procedia à medição da solução coletada pelo outro reservatório de 1000 mL).

O sistema real de permeação de bancada está apresentado na Figura 29.

FIGURA 29 - Esquema do sistema de permeação de água e separação emulsão óleo/água em escala de bancada.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Utilizando a Equação (7) é possível calcular o fluxo de permeado para cada membrana e para cada intervalo de tempo (a cada cinco minutos durante uma hora), uma vez que se possui o volume coletado, o tempo da coleta e a área útil da membrana tubular (LEAL, 2007).

$$J = \frac{V}{A\Delta t} \quad (7)$$

em que:

J: Fluxo de água ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$);

V: Volume do permeado (m^3);

A: Área da membrana (m^2);

Δt : Tempo de permeação (hora).

A eficiência das membranas foi avaliada utilizando a Equação 8, a partir da quantificação da vazão de alimentação, medindo os volumes do permeado e do concentrado em um tempo determinado.

$$R = \frac{Q_P}{Q_A} \times 100 \quad (8)$$

em que:

R: Eficiência da membrana (%).

Q_P : Vazão do permeado ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Q_A : Vazão da alimentação ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Q_C : Vazão do concentrado ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

A vazão do concentrado é definida pela seguinte soma: $Q_A = Q_P + Q_C$

3.6.2.1 Determinação da Concentração de Óleo

A concentração da emulsão do permeado após passar pelo sistema de fluxo, foi determinada pelo método do clorofórmio, em que por meio de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, será possível encontrar a concentração da amostra.

Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorbância *versus* concentração, utilizando concentrações conhecidas de óleo variando de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado, foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorbância neste

comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água e de águas produzidas. Este procedimento de execução tem como finalidade padronizar a determinação da concentração da emulsão realizada com o óleo lubrificante (OLIVEIRA, 2016).

Para quantificação do percentual de rejeição de óleo pelas membranas tubulares poliméricas e compósitas foram coletadas amostras antes da permeação (Concentração inicial - C_i) com 30 e 60 minutos (Figura 30) de operação em sistema de fluxo contínuo.

FIGURA 30 – Amostras coletadas para quantificação do percentual de rejeição das membranas tubulares poliméricas e compósitas com concentração inicial, 30 e 60 minutos de permeação em sistema de fluxo contínuo.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

O percentual de rejeição de óleo das membranas tubulares poliméricas e compósitas foram calculados utilizando a Equação 9:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (9)$$

em que:

R: Rejeição (%).

C_p : Concentração do permeado (mg. L^{-1}).

C_f : Alimentação (mg. L^{-1}).

3.7 REUTILIZAÇÃO E LIMPEZA DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS

Baseado nos resultados de fluxo de água e emulsão óleo/água e percentual de rejeição, escolheu-se uma membrana para cada composição (PEUAPM, PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) para reutilizá-la em ciclos de fluxos e separação de emulsão óleo/água.

Dessa forma as membranas selecionadas foram reutilizadas por mais duas vezes (dois ciclos de 60 minutos de permeação) e em seguida levadas para limpeza com retrolavagem utilizando detergente neutro em sistema de fluxo contínuo por 60 minutos e logo após, circulação de água destilada para retirada do surfactante residual na membrana tubular.

Este estudo seguiu algumas condições descritas em Chen *et al.*, (2009); Biron *et al.*, (2017) e Huang *et al.*, (2017) como a quantidade de ciclos e a utilização de surfactante para remoção do material orgânico nas membranas. Uma vez que estudos realizados por Chen *et al.*, (2009) confirmou que somente a utilização de água na lavagem de membranas poliméricas não obteve sucesso, ou seja, não houve recuperação do fluxo analisado nem percentual de rejeição eficiente.

As membranas foram limpas com uma solução contendo água destilada e detergente neutro com processo de retrolavagem conforme Figura 31. A concentração de detergente neutro foi 20% (v/v). Depois de lavadas, as membranas foram reutilizadas, passando assim para o quarto ciclo de utilização em fluxo de emulsão óleo/água.

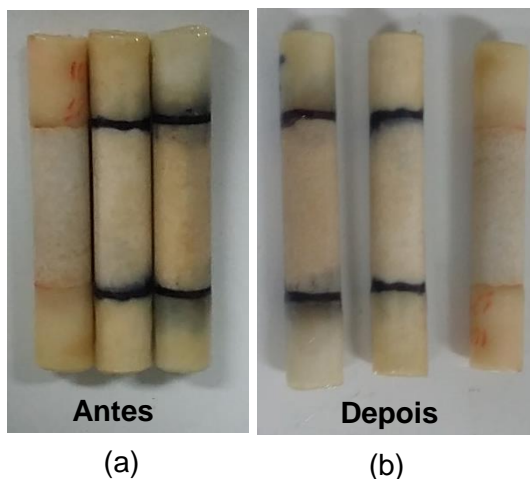
FIGURA 31 – Retrolavagem das membranas tubulares poliméricas e compósitas em fluxo de sistema contínuo.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

As membranas tubulares poliméricas e compósitas utilizadas e reutilizadas durante o processo de rejeição de emulsão óleo/água passadas pelo processo de limpeza química com retrolavagem utilizando detergente neutro antes e após esse processo de limpeza encontram-se apresentadas na Figura 32.

FIGURA 32 – Membranas tubulares poliméricas e compósitas antes (a) e depois (b) do processo de limpeza.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

As membranas tubulares poliméricas e compósitas selecionadas e reutilizadas foram avaliadas quanto ao seu fluxo de emulsão óleo/água, assim como seu percentual de rejeição, analisando a eficiência da reutilização destas, sua estabilidade e a eficiência do processo de limpeza utilizado na recuperação destas.

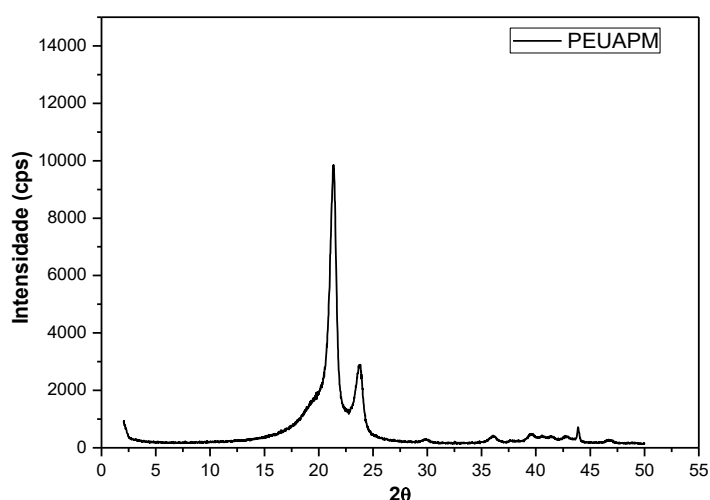
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO PEUAPM

4.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Na Figura 33 está apresentado o Difrátograma do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), na sua forma natural.

FIGURA 33 – Difrátograma de raios X do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

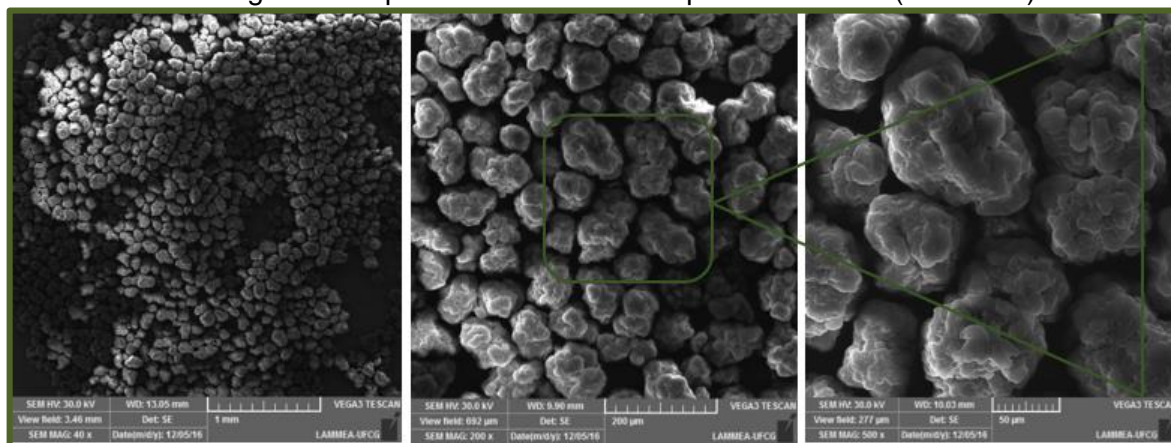
O Difrátograma de raios X do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) apresenta estrutura cristalina ortorrômbica típica de polietilenos com dois picos intensos em 2θ , que corresponde as reflexões em $21,3^\circ$ (110) e $23,7^\circ$ (200), evidenciando a existência de cristais de cadeias extensas, conforme literatura consultada (DONG *et al.*, 2005; YE *et al.*, 2003).

Picos largos, mas de baixa intensidade aparecem em 2θ igual a 30° ; $36,5^\circ$; e 39° . Segundo Devikala *et al.* (2013) picos mais largos indicam a natureza amorfa do polímero, já que o mesmo é considerado um polímero semicristalino, apresentando uma combinação de zonas amorfas e zonas cristalinas. A parte cristalina é constituída por moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas (ANDREW, 2000).

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 34 estão apresentadas as micrografias do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) na forma de pó, ampliadas 40, 200 e 500 vezes.

FIGURA 34 – Micrografias do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).



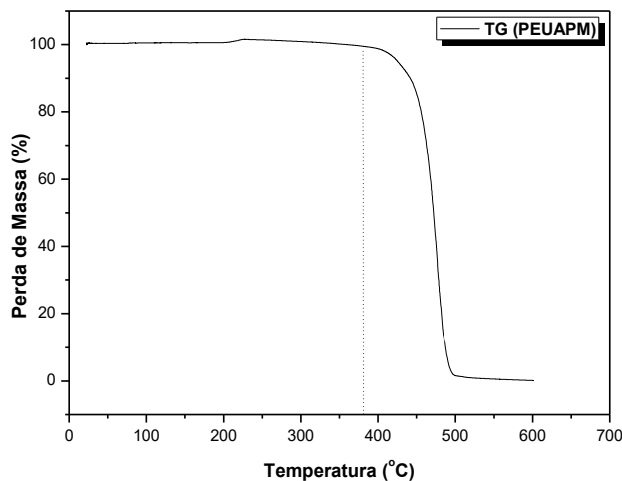
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Avaliando as micrografias do PEUAPM pode-se verificar a presença de aglomerados (agregados) de partículas menores, as quais estão agrupadas em subpartículas. Segundo Wu; Buckley; O'Connor (2002) as partículas primárias (nascentes) apresentam formatos irregulares e superfície topográfica complexa, com muitas regiões reentrantes. Estas partículas são agregadas de partículas ainda menores, de dimensões típicas de aproximadamente 1 μm , possuem tamanhos variados são esféricas ou elipsoidais, típicas de PEUAPM e possuem superfície rugosa (BITTENCOURT *et al.*, 2009).

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

O resultado obtido a partir da análise termogravimétrica do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), na sua forma natural, está apresentado na Figura 35.

FIGURA 35 – Análise termogravimétrica do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 35 pode-se constatar que o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) apresentou curvas de degradação em uma única etapa, numa faixa de perda de massa entre 380 e 500°C com perda de massa total de aproximadamente 98,62%. Resultados semelhantes foram reportados por Alves; Nascimento; Suarez (2004); Sinfrônio *et al.*, (2006).

De acordo com Sinfrônio *et al.* (2006) a decomposição térmica de polietileno ocorre por meio de um mecanismo de cisão aleatória que resulta na ruptura da cadeia polimérica original, em fragmentos de comprimento variável.

Diante disso, pode-se inferir que as membranas produzidas a partir do PEUAPM resistem a variações de temperaturas moderadas sem perder sua integridade estrutural. Isso garante a utilização do mesmo como membranas poliméricas, uma vez que as mesmas são sinterizadas em temperatura de 210°C.

Dessa forma, com relação a caracterização do polímero PEUAPM conclui-se que por meio da técnica de DRX permitiu a confirmação da estrutura semicristalina do PEUAPM, além das evidências dos dois principais picos característicos deste. Pelo MEV pode-se observar que o PEUAPM é composto basicamente por aglomerados de partículas de tamanhos diferentes, apresentando morfologia esféricas ou elipsoidais, típicas de PEUAPM. A análise de TG provou que o PEUAPM é um polímero que resiste a temperaturas moderadas, de maneira que a sua perda de massa se inicia próximo a 400°C, tendo em vista que as membranas poderão resistir a variações de temperaturas sem perder sua integridade estrutural.

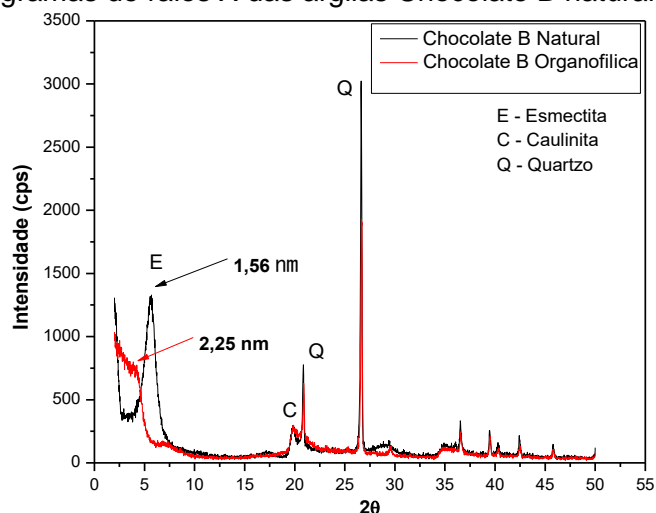
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA CHOCOLATE B NATURAL E ORGANOFÍLICA

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Difractometria de raios X é considerada uma das técnicas mais utilizada na caracterização de argilas modificadas com surfactantes. A mesma permite a identificação dos minerais existentes na amostra, como também observar a obtenção ou não de argilas organofílicas, fazendo a comparação com o espaçamento basal (d_{001}) da argila modificada organicamente com o da argila natural.

Na Figura 36 estão apresentados os difratogramas de raios X das argilas Chocolate B natural e organofílica.

FIGURA 36 – Difratogramas de raios X das argilas Chocolate B natural e organofílica.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

De acordo com os difratogramas representados na Figura 36, observa-se que a argila Chocolate B natural apresentou uma reflexão do grupo da esmectita em 2θ igual a $5,7^\circ$ o que corresponde ao espaço entre as camadas (distância interplanar basal) (d_{001}) de 1,56 nm que é característico de uma montmorilonita hidratada. Observam-se também outros picos que não são relacionados ao mineral esmectita, como caulinita e quartzo presentes como impurezas (Wang *et al.*, 2004).

Pelo difratograma da argila Chocolate B modificada organicamente observa-se que ocorreu o deslocamento do ângulo 2θ para um ângulo de $3,9^\circ$, ou seja, para um ângulo menor que o da argila Chocolate B natural, observando-se assim o aumento da distância interplanar basal (d_{001}) de 30,7%, (2,25nm). Resultados reportados na literatura consultada também apresentaram essa distância interplanar basal aumentada (MOTA *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2012; MOTA, RODRIGUES; MACHADO, 2014). Estes dados confirmam a intercalação dos cátions do sal quaternário de amônio entre as camadas do silicato, e, conseqüentemente, a obtenção de argila organofílica, o que facilita a incorporação do polímero, conforme reportado por Maia (2008).

4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Na Tabela 7 estão ilustrados os resultados de Espectroscopia de Fluorescência de raios x por Energia Dispersiva (FRX-ED). Esta análise visa à identificação dos componentes químicos presentes na amostra em forma de óxidos.

TABELA 7 - Composição química com os principais óxidos da argila Chocolate B natural.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	ARGILA CHOCOLATE B NATURAL (%)
SiO ₂	69,39
Al ₂ O ₃	14,91
Fe ₂ O ₃	9,06
CaO	1,99
MgO	1,69
Outros	2,96

Fonte: PRÓPRIA (2017).

De acordo com os valores expostos na Tabela 6, percebe-se que a argila Chocolate B natural é composta basicamente por óxidos de silício, alumínio e ferro, provenientes da presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, respectivamente. O maior percentual de óxidos de silício em relação ao alumínio é característico da estrutura de um filossilicato da argila. A presença do Al₂O₃ em quantidade significativa na amostra (14,91%) vem na sua maior parte do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (SOUZA SANTOS, 1992).

O teor de Fe₂O₃ também se encontra em quantidade significativa na argila Chocolate B natural, provando que a argila é rica em ferro. Já os óxidos cálcio e magnésio existem na argila em percentuais inferiores a 2%. O magnésio e o cálcio estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos na forma de cátions trocáveis (MENEZES *et al.*, 2009; GRIM, 1968).

4.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Na Tabela 8 está ilustrado o resultado referente à capacidade de troca catiônica (CTC) para a argila Chocolate B natural.

TABELA 8 - Capacidade de Troca Catiônica da argila Chocolate B natural e outras esmectitas encontradas na literatura.

CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA	(meq/100g de argila)
Esmentita (Weiss, 1958; Grim, 1968)	70 – 120
Argila verde dura natural (Oliveira, 2016)	72
Argila Chocolate B natural	76

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Por meio dos valores de capacidade de troca catiônica apresentados na Tabela 7 (obtidos por meio do método do acetato de amônio) foi possível verificar que a argila Chocolate B natural apresenta CTC (76 meq/100g de argila) dentro dos limites referentes ao grupo das esmectitas, de acordo com dados da literatura (WEISS, 1958; GRIM, 1968; OLIVEIRA, 2016). Esses resultados confirmam que cada argila, mesmo pertencente ao mesmo grupo, possui propriedades diferentes.

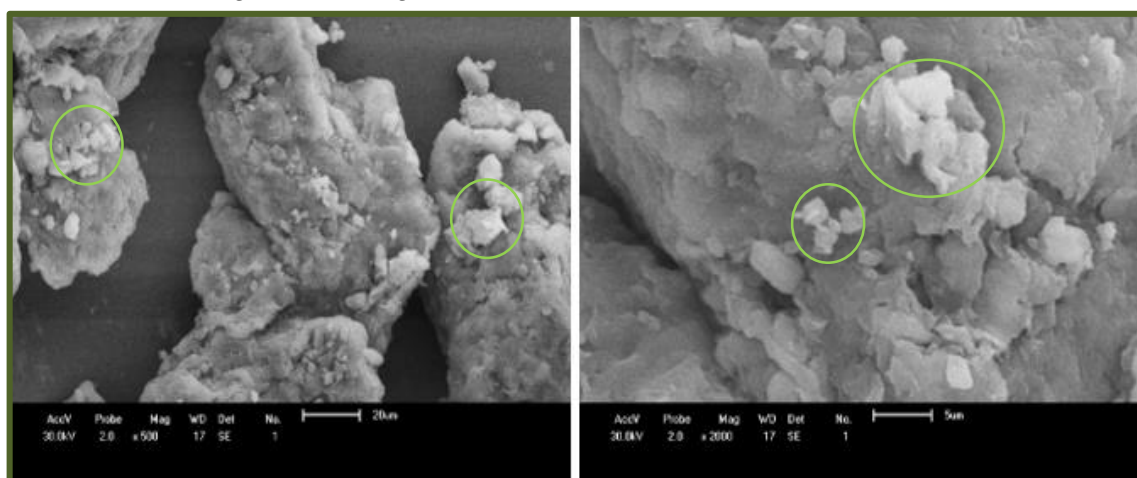
Cho e Paul (2001) afirmam que quanto maior a CTC de uma argila, maior será a troca de sódio presente nas galerias das esmectitas, por íons alquil amônio. Este tipo de troca iônica é muito importante, visto que os íons trocáveis influenciam fortemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas (ODOM, 1984). Estes íons trocáveis podem ser orgânicos e/ou inorgânicos (SOUZA SANTOS, 1989).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de cristais de esmectitas varia de rômbo a hexagonal, lamelar e mesmo à forma fibrosa. A forma cristalina e as características agregadas podem ter uma influência importante nas propriedades físicas e reológicas. Mesmo quando dispersos em água, os cristais de esmectita tendem a ocorrer em agregados em vez de cristais isolados (ODOM, 1984).

Na Figura 37 estão apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da argila Chocolate B natural para um aumento de 500X e 2000X.

FIGURA 37 – Micrografias da argila Chocolate B natural.



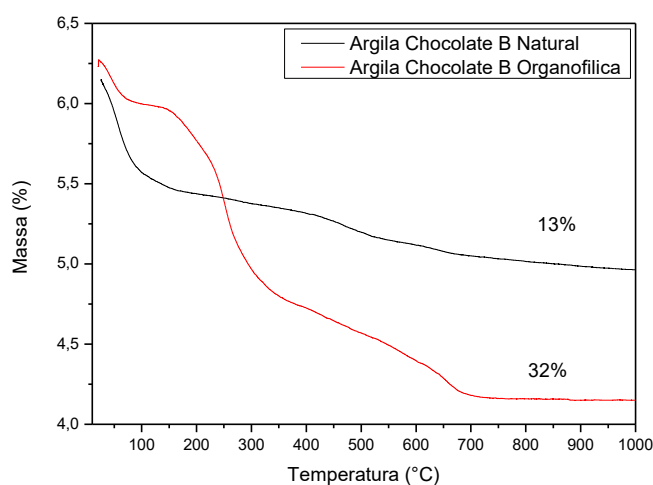
Fonte: PRÓPRIA (2017).

A partir das imagens observadas na Figura 37 é possível verificar que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, camadas que parecem ter se desprendido de aglomerados maiores (região circulada) e grãos isolados que aparentam ter várias camadas empilhadas. Essa morfologia sugere uma estrutura na forma de camadas, típico de filossilicatos na forma de placas, ou seja, a argila é composta por lamelas muito irregulares com grãos de diversos tamanhos, ocasionando, portanto, uma distribuição de partículas irregulares (BOREZEK; HARRIS; KIZZA, 2002; GUERRA *et al.*, 2013).

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 38 estão apresentadas as curvas da análise termogravimétrica (TG), no sentido de observar e avaliar algumas mudanças ocorridas na argila Chocolate B natural e organofílica como a perda de massa que ocorre em função do tempo e temperatura empregados nesta análise.

FIGURA 38 – Curvas de análises termogravimétricas das argilas Chocolate B natural e Organofílica.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Analisando a Figura 38 é possível observar que existem três etapas de perdas de massa pelo gráfico da TG.

Os valores de perdas totais de massa foram 13% para a argila Chocolate B natural e 32% para a argila Chocolate B organofílica. Consideram-se três estágios de temperatura para a ocorrência das perdas totais de massa.

A curva de TG exibe uma perda de massa inicial de 9,7% a partir da temperatura de 33°C e terminando em 190°C, devido à perda de moléculas de água. A alta intensidade do pico confirma a presença da fase esmectita expansível (VILAR,

2007). Segundo Souza Santos (1992), estes picos são mais intensos quanto mais água houver presente na amostra. Ao passo que a argila organofílica apresentou perda de 5,2% referente à perda de água livre, dando indício da mudança na superfície da argila de hidrofílica para hidrofóbica.

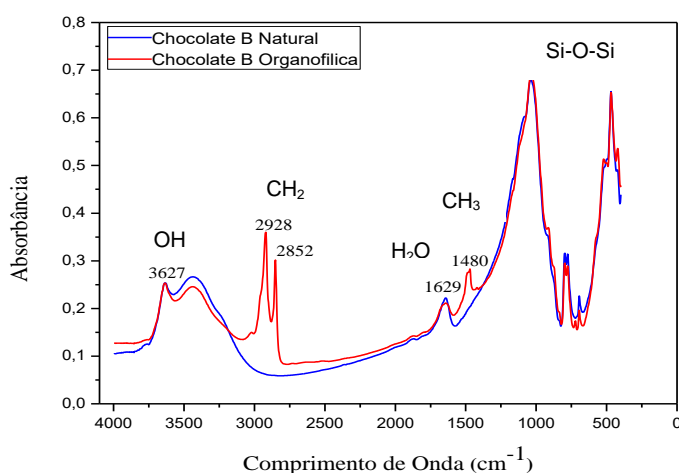
A segunda perda de massa aconteceu em temperaturas entre 250 e 400°C, no qual a perda de massa da argila natural foi de 1,4%, enquanto a organofílica obteve uma perda de 8,4% de massa, este aumento na perda de massa na organofílica é atribuído à decomposição do sal segundo Suchithra *et al.* (2012).

E o terceiro estágio ocorre a temperaturas elevadas entre 600 e 1000°C, em que a argila natural apresentou perda de 2% e a argila organofílica apresentou perda de 18,4%, referente à queima de resíduos de matéria orgânica relativa à amostra quimicamente modificada (SILVA, 2014).

4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 39 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da argila Chocolate B natural e organofílica.

FIGURA 39 – Espectros na região do infravermelho das argilas Chocolate B natural e Organofílica.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Observando os espectros na região do infravermelho das argilas Chocolate B natural e organofílica (Figura 39) é possível verificar que existem bandas na região de 3640–3400 cm^{-1} , que são relativas ao grupo hidroxila (OH) livre ou combinado. As mesmas são atribuídas a vibrações de estiramento do grupo funcional OH da água

no interior das esmectitas. Bandas presentes na argila organofílica, indicam a manutenção da estrutura após a organofilização. A diminuição na intensidade das bandas referentes à mesma região na argila natural para a organofílica refletem apenas mudanças nas características da superfície das mesmas, de hidrofílica para hidrofóbica (BERTAGNOLLI; KLEINÜBING; SILVA, 2009).

As bandas na região entre $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ que surgem após a modificação obtida no processo de organofilização são características dos estiramentos das ligações CH_2 , de modo que as bandas próximas à região 2950 cm^{-1} são relativas aos estiramentos assimétricos e as próximas a 2800 cm^{-1} ao simétrico (NGUYEN *et al.*, 2013).

O comprimento de onda de 1629 cm^{-1} está relacionado à presença de água adsorvida para os dois espectros. Já as bandas próximas a 1480 cm^{-1} estão relacionadas à flexão do grupo CH_3 (CARVALHO; PAZ; ARAÚJO, 2014). Estes resultados demonstram a presença das moléculas oriundas do sal na argila, conforme também verificado por Difratometria de raios X. As bandas presentes na região próxima a 1045 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e as próximas à região 530 cm^{-1} são correspondentes às características das camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al, (KOZAK; DONKA, 2004).

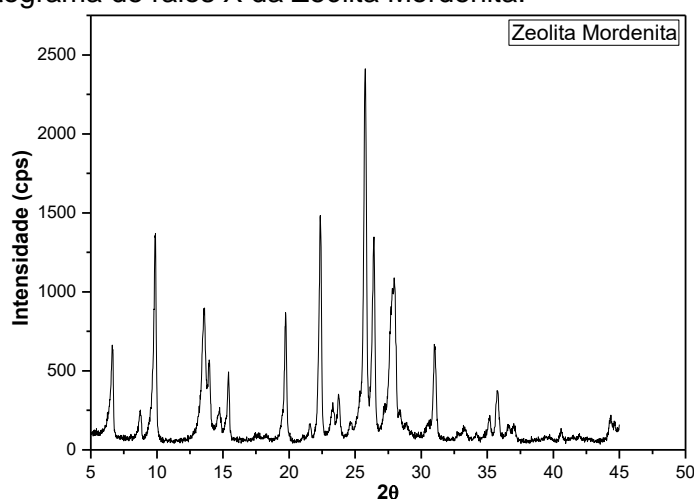
Dessa maneira, as caracterizações da argila Chocolate B permitiram inferir-se que a mesma é uma argila pertencente ao grupo das esmectitas, fato confirmado pelo DRX e pelos resultados da análise química (FRX-ED). Os resultados das análises de DRX e FRX-ED comprovaram ainda que a argila Chocolate B, além de possuir a esmectita como argilomineral predominante, ainda possui outras misturas dos minerais caulinita e quartzo. As análises por DRX e FTIR confirmaram a efetiva intercalação do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila Chocolate B, com aumento de distância interplanar basal e presença das bandas devido aos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A CTC revelou resultados típicos de argilas esmectitas, enquanto que o MEV revelou que esta possui tamanhos de partículas irregulares. As análises de FRX-ED e TG dentre outras descobertas, inferiram-se que a argila é típica de esmectitas ricas em ferros, em que foi possível constatar na sua composição química (FRX-ED) e bandas referentes ao minério no TG com curvas e picos característicos de argilas esmectitas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA MORDENITA

4.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Na Figura 40 está apresentado o Difratoograma de raios X da zeólita Mordenita, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica na ausência de direcionador orgânico.

FIGURA 40 – Difratoograma de raios X da Zeólita Mordenita.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

A partir da análise de difratograma de raios X da zeólita mordenita foi possível verificar a evidência da fase zeolítica Mordenita. A mesma possui picos referentes aos planos da zeólita mordenita conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 049–0924) indexados em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110); $9,8^\circ$ (200); $19,6^\circ$ (330); $22,6^\circ$ (150); $25,8^\circ$ (202); $27,8^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), que são característicos da estrutura da zeólita Mordenita caracterizando sua fase cristalina, não sendo identificadas outras fases secundárias, tendo estas características de materiais cristalinos e puros conforme literatura consultada (SZOSTAK, 1998; MOHAMED *et al.*, 2005).

4.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

A partir da análise química por FRX-ED foi possível analisar a composição química das zeólitas mordenita. Na Tabela 9 estão descritas as composições químicas, na forma de óxidos, da zeólita mordenita sintetizada neste trabalho utilizando o método de síntese hidrotérmica.

TABELA 9 - Composição química com os principais óxidos da zeólita Mordenita.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	MORDENITA (%)
SiO ₂	79,42
Al ₂ O ₃	14,23
Na ₂ O	6,32
Outros	-

Fonte: PRÓPRIA (2017).

A zeólita Mordenita é composta basicamente por óxido de alumínio, silício e sódio (Tabela 9). A presença do alumínio se torna importante, uma vez que devido a sua troca com o silício (Si) promove a criação de cargas negativas sobre os oxigênios (O₂) da estrutura, assim outros elementos catiônicos podem ser facilmente trocados sobre condições adequadas. Quanto maior o número de cátions de alumínios, maior a capacidade de troca iônica para a zeólita. Isso por conta da polarização de suas várias pontes Si-O-Al existe um acentuado efeito higroscópico, sendo bastante utilizadas como dessecantes e em processos de separação e purificação (BRAGA; MORGON, 2007).

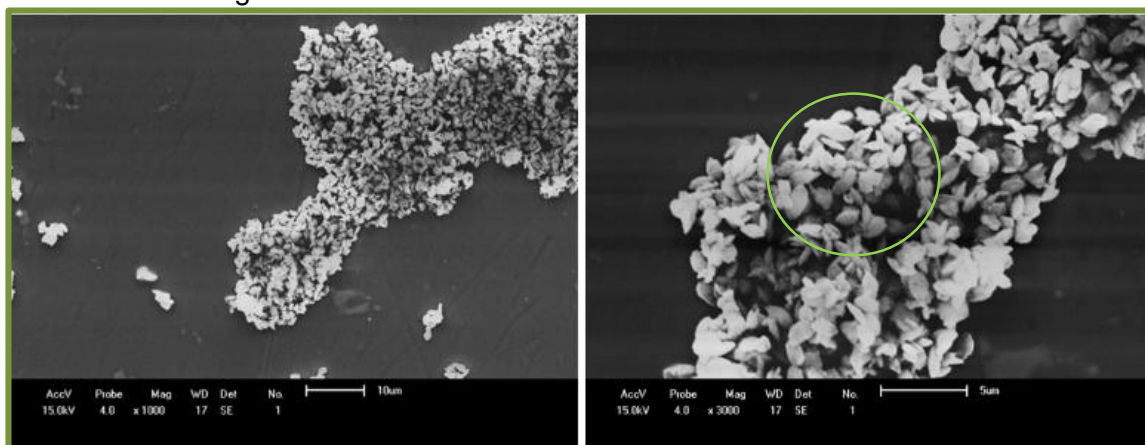
Verifica-se na Tabela 8 que a zeólita Mordenita sintetizada neste trabalho apresentou uma razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 9,4 sendo segundo Braga; Morgon (2007) que esta característica permite à mordenita uma grande resistência a tratamentos térmicos e químicos.

Zeólitas com esta razão SiO₂/Al₂O₃ são características de materiais que foram preparados com razão Si/Al maior ou igual a 5, sendo, portanto consideradas zeólitas hidrofílicas. Isso se dar em função dessa baixa razão Si/Al (SANO *et al.*, 2001; LUNA; SCHUCHART, 2001). Essa característica é de fundamental importância para a aplicação da zeólita Mordenita na confecção de membranas compósitas para processo de avaliação em sistemas de separação emulsão óleo/água.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o objetivo de avaliar a morforlogia da zeólita mordenita. As imagens foram registradas com ampliações de 1000 e 3000 vezes. A Figura 41 apresenta as micrografias para a zeólita mordenita obtida a partir do método de síntese hidrotérmica.

FIGURA 41 – Micrografias da Zeólita Mordenita.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

As micrografias ilustram que a zeólita mordenita formada apresenta características típicas deste material zeolítico, com formação de materiais altamente cristalinos livres de fase amorfa e outras impurezas (LU *et al.*, 2005; LI; PRINS; BOKHOVEN, 2009; WANG; HUANG; CARO, 2012; LU *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2011).

Essa zeólita apresenta aglomerados em forma de botões ou folhas laminares de partículas elipsoidais, características da zeólita mordenita sintetizada em tempos relativamente curtos (LI; PRINS; BOKHOVEN, 2009; WANG; HUANG; CARO, 2012). A morfologia da zeólita mordenita pode ser influenciada pelos vários parâmetros de síntese, como razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, assim como pela temperatura. Mao *et al.* (2014) afirmam que os cristais da zeólita mordenita podem apresentar várias morfologias (esfera volumosa, prisma plano, prisma hexagonal em forma de estrela, coluna, pétala). O que vai determinar o tipo de morfologia são as condições de sintetização, tais como composição inicial de gel, temperatura de cristalização e tempo de sinterização.

Assim, em síntese, os resultados de caracterização permitiram concluir que pelo DRX evidenciou a fase Mordenita, apresentando picos característicos deste tipo de material cristalino e puros conforme literatura, assim também como o MEV validou essas informações, provando que este é livre de fases amorfas e outras impurezas. A análise de FRX-ED confirmou a presença de óxidos típicos de zeólitas, com uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 9,4 sendo, portanto classificada como zeólita hidrofílica

apresentando assim essa característica importante para a aplicação de separação de emulsão óleo/água.

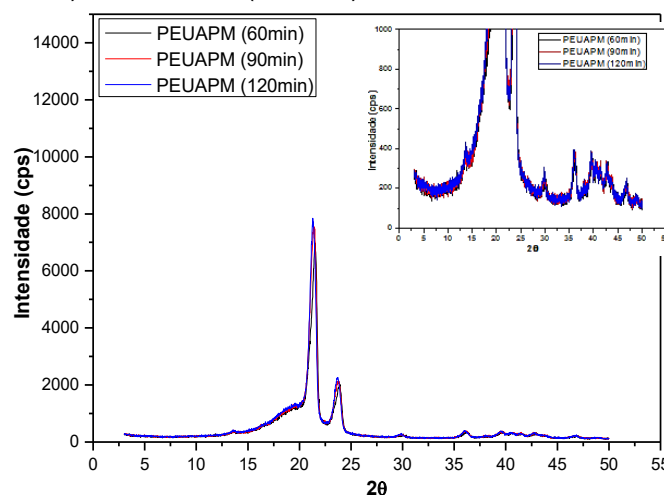
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPOSTAS

4.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Por meio da difratometria de raios X podem-se observar comparativamente as mudanças nas intensidades dos principais planos cristalográficos das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM), assim como, das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita).

Os difratogramas das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min) estão apresentados na Figura 42, conforme planejamento experimental.

FIGURA 42 – Difratomogramas de raios X das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).



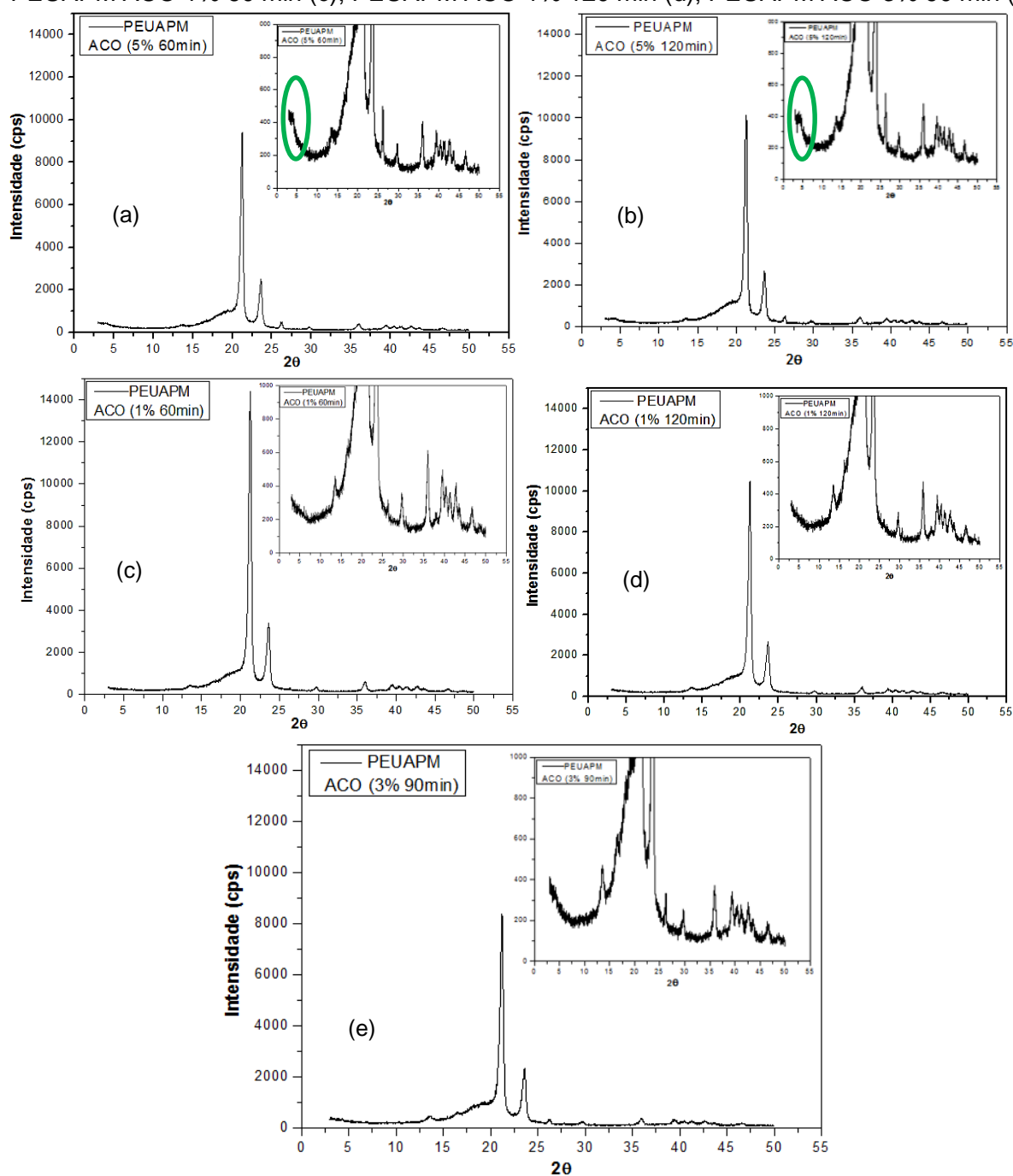
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 42 estão apresentados os difratogramas das membranas produzidas somente com PEUAPM, pode ser observada uma sobreposição dos difratogramas das membranas tubulares poliméricas, indicando que estes não se alteraram com a mudança no tempo de sinterização de 60, 90 e 120 minutos. No entanto, comparando estes com o difratograma do PEUAPM em forma de pó, percebe-se que ocorreu uma pequena diminuição na intensidade dos dois picos principais do polietileno (21,3° e 23,7°). Isso ocorreu provavelmente, por conta da compactação do pó além da

temperatura de sinterização aplicada no processo de confecção das membranas tubulares.

Por meio das Figuras 43a a 43e é possível observar os difratogramas e os comportamentos das membranas tubulares compósitas PEUAPM/argila Chocolate B organofílica com diferentes percentuais de argila (1, 3 e 5%) e tempo de sinterização (60, 90 e 120min).

FIGURA 43 - Difratogramas de raios X das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) PEUAPM ACO 5% 60 min (a); PEUAPM ACO 5% 120 min (b); PEUAPM ACO 1% 60 min (c); PEUAPM ACO 1% 120 min (d); PEUAPM ACO 3% 90 min (e).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

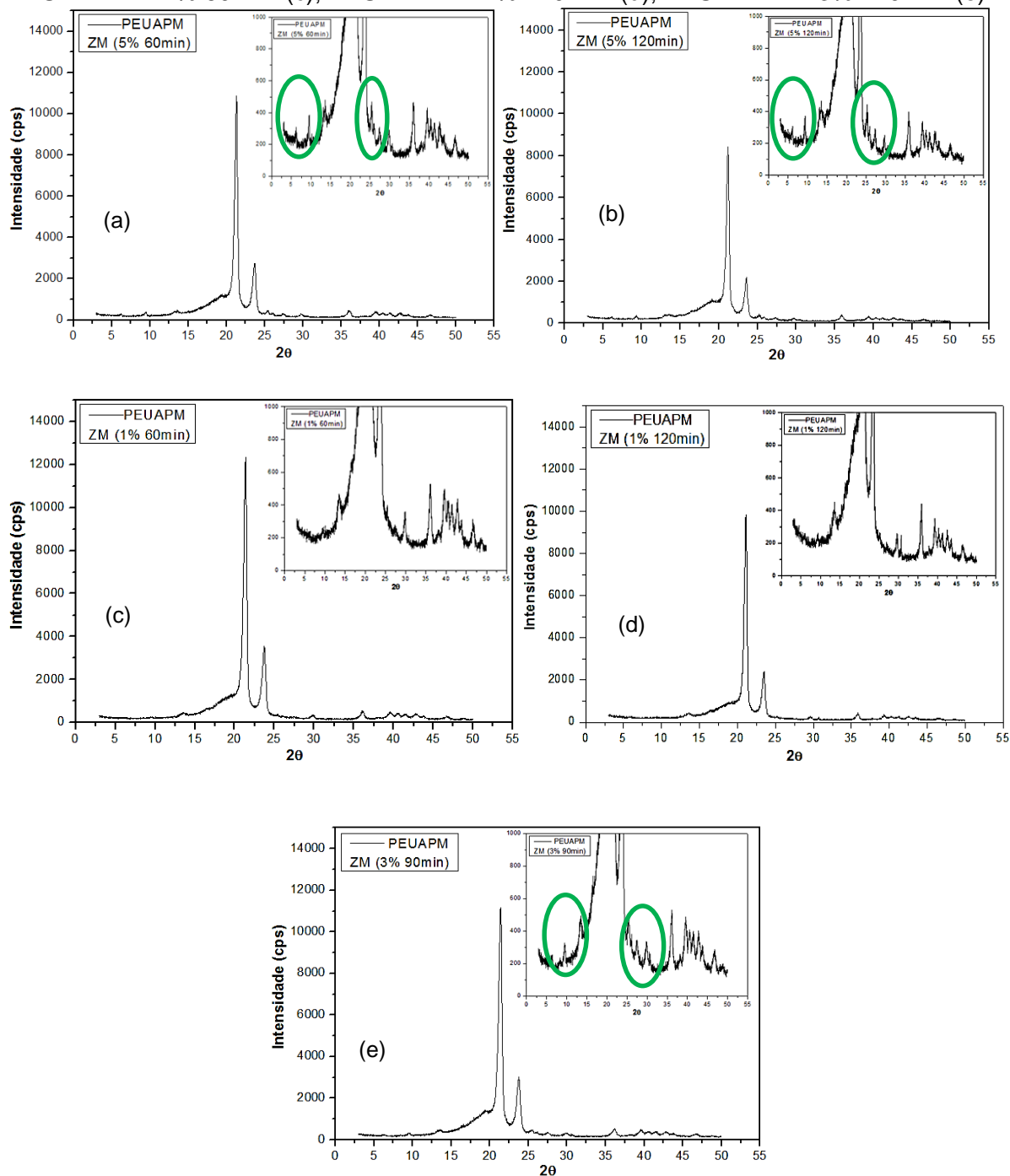
Observa-se que para todos os difratogramas (Figuras 43a a 43e) o par de picos característico do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), em aproximadamente $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$, se mantiveram, evidenciando que não ocorreu destruição estrutural do polietileno quando submetido à temperatura de 210°C durante 60, 90 e 120 minutos, pelo processo de sinterização. No entanto, o pico característico da argila Chocolate B organofílica foi evidenciado para membranas com maior percentual de argila (5%).

Para a os difratogramas apresentados nas Figuras 43a e 43b, os quais representam membranas com 5% de argila Chocolate B organofílica, em que a curva ainda apresentou o pico correspondente ao espaçamento d_{001} da argila, verificou-se o deslocamento da posição do mesmo para um valor (2θ igual a $3,25^\circ$) um pouco mais baixo em relação ao difratograma da argila Chocolate B organofílica (2θ igual a $3,93^\circ$ com espaçamento basal de 2,25 nm), conforme visto na Figura 36. Esse deslocamento indica uma pequena expansão basal da argila e sugere a ocorrência, na membrana tubular compósita (5% de argila) de intercalação do polímero nas galerias da argila Chocolate B organofílica (AYRES; ORÉFICE, 2007; MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Para as membranas tubulares compósitas com 1 e 3% de argila Chocolate B organofílica (Figuras 43c a 43e), a presença de picos de difração de raios X pouco definidos pode ser um indício que parte da argila tenha sido esfoliada. Apesar destes resultados, a técnica de DRX sozinha não fornece informações suficientes sobre a extensão da dispersão de argila na matriz polimérica. Sendo assim, esses resultados exigem o uso de outras técnicas de análise, como o espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS), para prover maiores informações sobre a nanoestrutura dos materiais (AYRES; ORÉFICE, 2007).

A partir das Figuras 44a a 44e, é possível observar os difratogramas e os comportamentos das membranas tubulares compósitas PEUAPM/zeólita Mordenita com diferentes percentuais de zeólita (1, 3 e 5%) e tempo de sinterização (60, 90 e 120min).

FIGURA 44 - Difratogramas de raios X das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) PEUAPM ZM 5% 120min (a); PEUAPM ZM 5% 60 min (b); PEUAPM ZM 1% 60 min (c); PEUAPM ZM 1% 120 min (d); PEUAPM ZM 3% 120 min (e).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Analisando as Figuras 44a a 44e, referentes aos difratogramas de raios X das membranas compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) com diferentes percentuais de zeólita e tempo de sinterização, é possível observar que as membranas com percentuais de 3 e 5% indicam que há presença da zeólita nas membranas, evidenciada pelos picos característicos da fase mordenita, em 2θ igual $6,5$; $9,8$; $25,8$

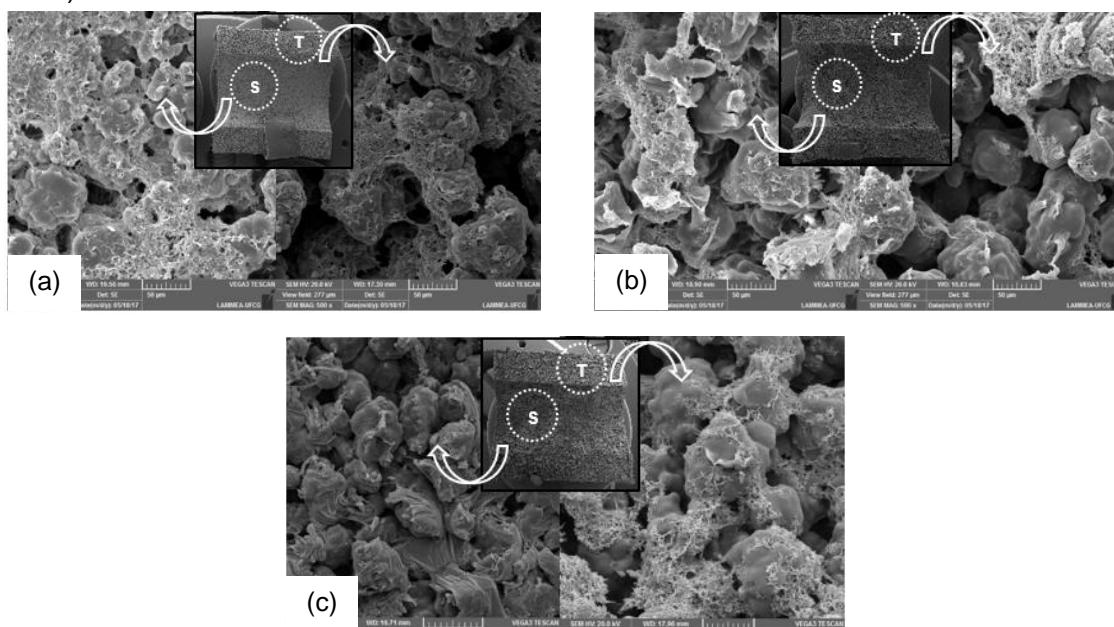
e 27,8 de acordo com a literatura consultada (MOHAMED *et al.*, 2005; ALY; MOUSTAFA; ABDELRAHMAN, 2012; WANG; HUANG; CARO, 2012). Para as membranas compósitas com menor percentual de massa de zeólita Mordenita (1%), os picos evidenciados para as outras composições não foram vistos.

Segundo Lee; Shim; Kim (1999) quando zeólita é adicionada a uma matriz polimérica, as cadeias de polímero tendem a penetrar nos poros pequenos da zeólita lentamente e ser adsorvidas na superfície dos poros ou nos íons metálicos localizados no poro. Assim, a hidrofiliabilidade entre os materiais orgânicos e inorgânicos pode ser melhorada, e consequentemente as propriedades mecânicas.

4.4.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias da secção de superfície (S) e transversal (T) tiradas por microscopia eletrônica de varredura revelam uma estrutura de rede tridimensional que é típica para um material poroso. A Figura 45 apresenta a estrutura porosa das membranas com ampliação de 500 X.

FIGURA 45 - Fotomicrografias obtidas por MEV da secção de superfície (S) e transversal (T) das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min) (a); PEUAPM (90min) (b); PEUAPM (120min).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

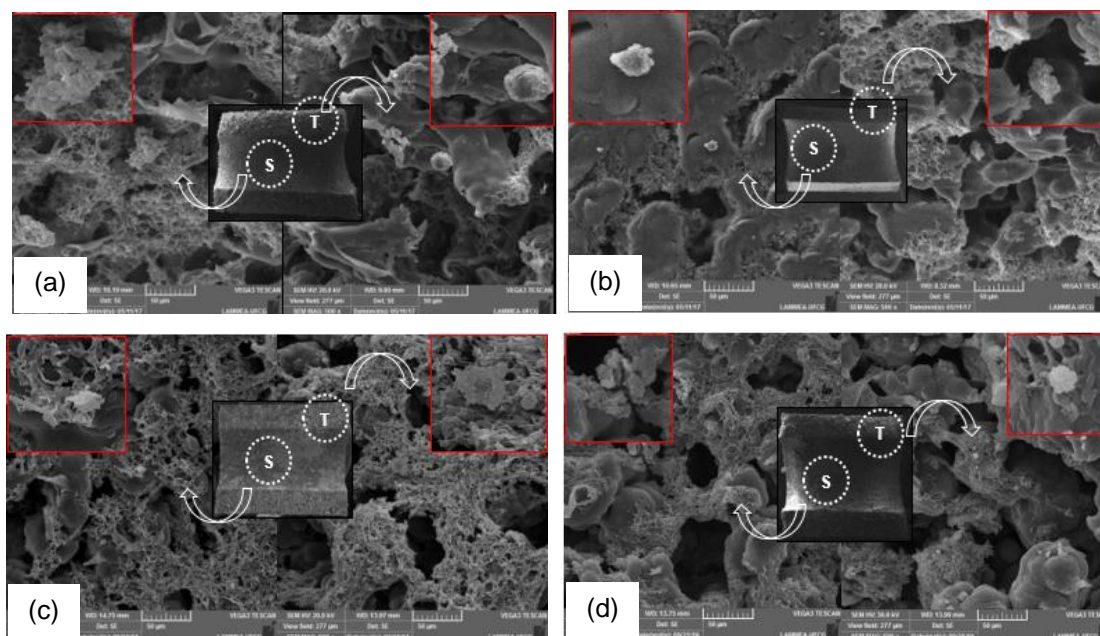
Observando as Figuras 45 (a, b e c) das micrografias das membranas tubulares poliméricas sinterizadas nas temperaturas de 60, 90 e 120 minutos, verifica-se que as mesmas apresentam estrutura heterogênea com tamanhos de poros irregulares, tanto

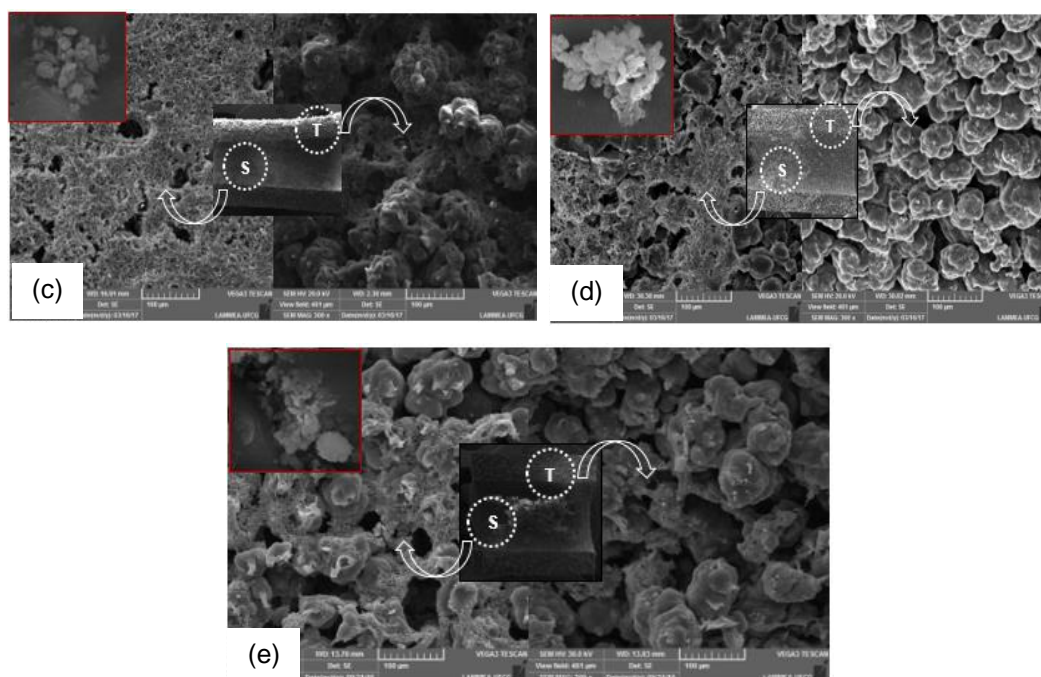
na secção de superfície quanto na transversal e que a membrana sinterizada no maior tempo (120 min) aparentemente, apresentou-se mais compacta.

O aumento no tempo de sinterização permite que as partículas do polímero tenham mais tempo de fundir e escoar, ficando mais próximas umas das outras, produzindo poros menores (CARVALHO *et al.*, 2009). Já que os processos de separação com membranas têm por princípio separar espécies pela diferença de tamanho de partículas e que as partículas de óleo são maiores do que as da água, é esperado que, quanto menores forem os poros da membrana, mais óleo seja retido, ou seja, mais seletiva seja a membrana.

As Figuras 46 (a, b, c, d, e) apresentam as micrografias das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) sinterizadas nas composições e temperaturas determinadas, tanto da superfície (S) quanto da secção transversal (T) das membranas.

FIGURA 46 - Fotomicrografias obtidas por MEV da secção de superfície (S) e transversal (T) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) PEUAPM ACO 5% 60 min (a); PEUAPM ACO 5% 120 min (b); PEUAPM ACO 1% 60 min (c); PEUAPM ACO 1% 120 min (d); PEUAPM ACO 3% 90 min (e).





Fonte: PRÓPRIA (2017).

Foi possível constatar a presença de pequenos fragmentos de zeólita utilizando ampliação maior (até 8000X) na obtenção da imagem. Por isso verificou-se em todas as membranas partículas elipsoidais típicas deste material zeolítico (LI; PRINS; BOKHOVEN, 2009; WANG; HUANG; CARO, 2012).

Percebe-se tanto formação de pescoço quanto à presença de zonas de sobreposição de grãos. Isso se deve a forma de como o polímero se comporta durante sua fusão incipiente, ocorrendo a formação de pescoço a partir dos pontos de contatos das partículas durante a sinterização de forma que os poros são arredondados, sem que ocorra uma redução no diâmetro dos poros da membrana (CARVALHO *et al.*, 2009). A variação no tamanho dos poros, principalmente da secção transversal é responsável pela permeabilidade e seletividade da membrana (Nikkola *et al.*, 2014; Poletto *et al.*, 2011).

Os MEVs das imagens observadas são de membranas microporosas assimétricas com uma camada seletiva denominada de pele filtrante na parte superior e uma camada mais porosa no fundo (Medeiros *et al.*, 2017).

4.4.3 Resistência Química

Antes da utilização das membranas tubulares poliméricas e compósitas é necessário saber (ou simular) o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade química, em condições que poderão ser usadas. Assim, para que fosse possível a

avaliação desta estabilidade, foi necessário submeter às membranas a testes que simulassem as condições de uso às quais elas estariam expostas durante a sua vida útil.

Os resultados apresentando as perdas de massas das membranas tubulares poliméricas, submetidas a diferentes soluções químicas, estão ilustrados na Tabela 10.

TABELA 10 - Perdas de massas apresentadas pelas membranas tubulares poliméricas em diferentes soluções químicas.

SOLUÇÕES QUÍMICAS	PERDA DE MASSA (%)		
	PEUAPM (60min)	PEUAPM (90min)	PEUAPM (120min)
C₂H₆O	1,70	1,63	1,65
CHCl₃	6,72	6,70	6,55
NaCl	1,91	1,73	1,59
pH 2,5	1,63	1,40	1,33
pH 12	3,42	3,31	3,17

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Observando a Tabela 9 é possível evidenciar que as membranas poliméricas com diferentes tempos de sinterização apresentaram uma perda de massa variando de 1,33 até 6,72%. A perda de massa das membranas foi maior quando submetidas à solução de clorofórmio (CHCl₃), fator esperado, isto porque o mesmo é considerado um excelente solvente para polímeros (VOGELSANGERA *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2014).

As perdas de massa das membranas poliméricas foram menores em solução ácida e em etanol. Outro fator importante, foi que o tempo de sinterização das membranas não foi um fator determinante na perda de massa destas, tendo em vista que os resultados foram bem similares.

Os resultados estão em concordância com dados da Braskem (2010), em que se afirma que os polietilenos, de maneira geral, possuem alta estabilidade a agentes químicos, além de outros meios, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). São resistentes a soluções

aquosas de sais, ácidos inorgânicos, com exceção de agentes fortes, como ácidos nítrico e sulfúrico fumegante.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados de perda de massa das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) submetidas a diferentes soluções químicas.

TABELA 11 - Perdas de massas apresentadas pelas membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) em diferentes soluções químicas.

SOLUÇÕES QUÍMICAS	PERDA DE MASSA (%)				
	PEUAPM ACO (5% 60min)	PEUAPM ACO (5% 120min)	PEUAPM ACO (1% 60min)	PEUAPM ACO (1% 120min)	PEUAPM ACO (3% 90min)
C₂H₆O	0,73	0,11	1,01	0,19	0,28
CHCl₃	2,67	2,21	4,53	4,47	3,83
NaCl	1,03	0,82	1,43	1,34	1,31
pH 2,5	0,85	0,57	0,91	0,72	0,63
pH 12	1,97	1,02	2,35	2,07	1,17

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Dentre os resultados apresentados, destaca-se membrana compósita preparada com 5% de argila Chocolate B organofílica e com tempo de sinterização de 120 minutos, com menores valores de perdas de massas 0,11 (C₂H₆O), 2,21 (CHCl₃), 0,82% (NaCl), 0,57 (pH 2,5) e 1,02% (pH 12) quando comparados aos valores das outras membranas compósitas.

De maneira geral, os resultados de resistência química das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) apresentaram menores valores de perda de massa quando comparados com os resultados das membranas tubulares poliméricas. Isto indica que a inserção da argila Chocolate B organofílica melhorou o desempenho da resistência química da membrana tubular polimérica.

Na Tabela 12 estão ilustrados os resultados de perda de massa das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) submetidas a diferentes soluções químicas.

TABELA 12 - Perdas de massas apresentadas pelas membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) em diferentes soluções químicas.

SOLUÇÕES QUÍMICAS	PERDA DE MASSA (%)				
	PEUAPM ZM (5% 60min)	PEUAPM ZM (5% 120min)	PEUAPM ZM (1% 60min)	PEUAPM ZM (1% 120min)	PEUAPM ZM (3% 90min)
C₂H₆O	0,91	0,37	1,42	0,46	0,26
CHCl₃	2,82	2,51	4,70	4,92	3,86
NaCl	1,33	0,99	1,95	1,76	1,88
pH 2,5	0,92	0,63	1,22	1,46	1,09
pH 12	2,06	1,07	2,78	2,53	2,67

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Pode-se verificar, comparando os resultados da Tabela 12, com os resultados da Tabela 10, que os valores de perdas de massas são inferiores. Este fato evidencia que a incorporação da zeólita Mordenita melhorou a resistência química das membranas poliméricas.

As zeólitas são materiais compostos essencialmente por sílica e alumina e possuem resistência elevada a materiais desgastantes. Portanto, tem o potencial como reforço PEUAPM para o aumento da resistência ao desgaste (CHANG; AKIL; NASIR, 2013).

4.4.4 Testes de Absorção de Água e Porosidade

O teor de absorção de água é considerado um parâmetro importante de caracterização, pois indica indiretamente o grau de hidrofília ou hidrofobicidade de uma membrana (ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2006). Também está relacionado com a porosidade da membrana (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados de absorção de água e porosidade para as membranas poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).

TABELA 13 – Absorção de água e Porosidade das membranas tubulares poliméricas.

MEMBRANAS POLIMÉRICAS	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	POROSIDADE (%)
PEUAPM (60min)	26,74	68,90
PEUAPM (90min)	24,88	67,90
PEUAPM (120min)	24,68	66,50

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Observa-se para as membranas tubulares poliméricas que os valores de absorção de água foram de 26,74 para 60 minutos, 24,88 para 90 minutos e 24,68% para 120 minutos de sinterização. Verifica-se que a medida que o tempo de sinterização aumenta, os valores de absorção de água diminuem. Isto se deve ao fato de que quanto maior o tempo de sinterização, menos porosa ficará a membrana. Segundo Sivakumar *et al.* (1999) os poros na superfície, bem como nas cavidades, são responsáveis por acomodar moléculas de água nas membranas.

Os resultados de porosidade das membranas tubulares poliméricas apresentaram valores próximos, variando entre 66,5 e 68,9%. É possível verificar que o aumento nos valores da porosidade foi inversamente proporcional ao tempo de sinterização das membranas, em que para a membrana sinterizada com 60 minutos a porosidade teve um acréscimo de 3,5% quando comparada a membrana sinterizada em maior tempo (120 min).

Leal (2007) estudou sobre os efeitos do tempo e temperatura de sinterização na porosidade deste tipo de membranas e confirmou que o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, apesar de não reduzirem o diâmetro médio dos poros, afetou a porosidade das membranas.

ZUO; BONYADI; CHUNG (2016) estudaram membranas comerciais de polietileno e obtiveram como resultados de porosidade entre 56,5 e 66,1%. Li *et al.*, 2003, obtiveram membrana com porosidade de 66,3%. Os referidos autores destacam a importância da porosidade nas membranas poliméricas, tendo em vista que quanto mais elevada a porosidade, maior o fluxo de água e consequentemente menor incrustação nas membranas.

Os resultados de absorção de água e porosidade das membranas tubulares compósitas (PEAUPM/argila Chocolate B organofílica) estão ilustrados na Tabela 14.

TABELA 14 – Absorção de água e Porosidade das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica).

MEMBRANAS COMPÓSITAS	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	POROSIDADE (%)
PEAPM ACO (5% 60min)	28,19	79,68
PEAPM ACO (5% 120min)	25,94	76,88
PEAPM ACO (1% 60min)	25,02	72,36
PEAPM ACO (1% 120min)	22,98	70,92
PEAPM ACO (3% 90min)	26,77	74,75

Fonte: PRÓPRIA (2017).

A variação no percentual de incorporação da argila Chocolate B organofílica de 1 a 5% em peso nas membranas tubulares compósitas resultou num aumento gradual no teor de absorção de água das membranas independentemente do tempo de sinterização. Isto se deve ao tamanho de poro maior das membranas em comparação com aquelas com menor percentual (SIVAKUMAR *et al.*, 1998).

Os resultados da porosidade revelaram que todas as membranas preparadas apresentaram valores de porosidade entre 70,92-79,68% que pode ser atribuída a incorporação da argila Chocolate B organofílica no polímero (PEUAPM).

Os resultados de absorção de água e porosidade das membranas tubulares compósitas PEUAPM/zeólita Mordenita encontram-se na Tabela 15.

TABELA 15 – Absorção de água e Porosidade das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita).

MEMBRANAS COMPÓSITAS	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	POROSIDADE (%)
PEAPM ZM (5% 60min)	25,31	72,56
PEAPM ZM (5% 120min)	22,05	69,92
PEAPM ZM (1% 60min)	22,00	69,49
PEAPM ZM (1% 120min)	23,48	71,46
PEAPM ZM (3% 90min)	21,99	71,09

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Foi possível observar que os resultados de absorção de água variaram entre 21,99% e 25,31% conforme percentual e tempo de sinterização das membranas compósitas PEUAPM/zeólita Mordenita.

Os valores obtidos de porosidade para todas as membranas compósitas são superiores aos valores encontrados para as membranas poliméricas.

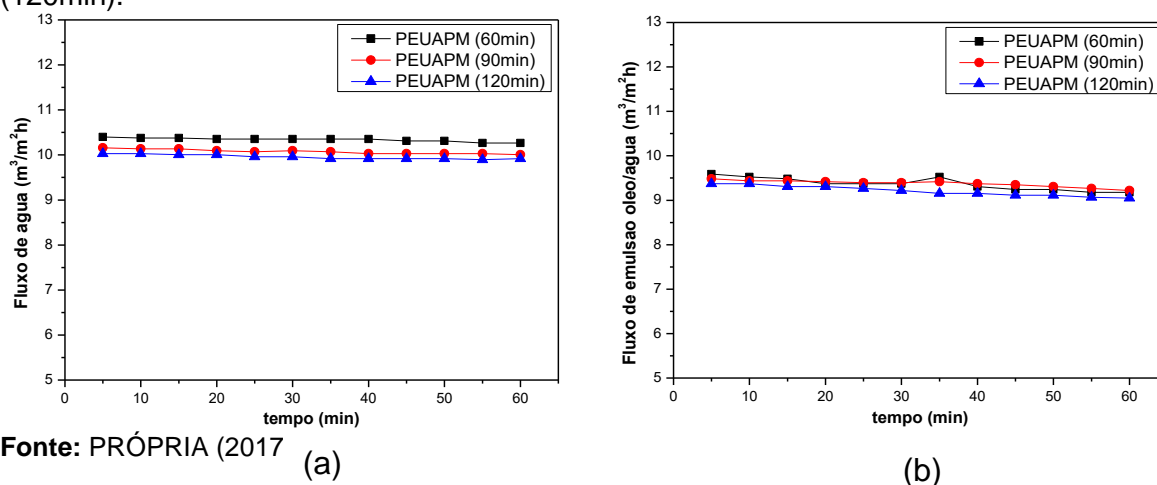
O aumento do teor de massa incorporada aumenta a formação de poros, o que também aumenta a porosidade da mesma (SARANYA; BERIL; MOHAN, 2016), de modo semelhante, a absorção de água nos poros que foram aumentados gradualmente. Diante disso, espera-se que membranas com maior densidade de poros, maior porosidade superficial apresente maior fluxo utilizando a água como alimentação (RAHIMPOUR; MADAENI, 2007).

4.5 AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS

4.5.1 Testes de Permeação de Água e Processo de Separação Emulsão Óleo/Água

Nas Figuras 48a e 48b estão apresentados, respectivamente, as medidas de fluxo de água e emulsão óleo/água através das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min) sinterizadas a 210°C.

FIGURA 48 – Testes de permeação de água (a) processo de separação por membranas (b) das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).



Os resultados de fluxo de água (Figura 48a) mantêm-se praticamente constantes ao longo dos 60 minutos de experimento, tendo em vista que a membrana sinterizada durante 120 minutos apresentou uma média de fluxo menor ($9,956 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) quando comparada com as demais membranas de 60 ($10,339 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e 90 minutos ($10,072 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Estes resultados corroboram com os dados de

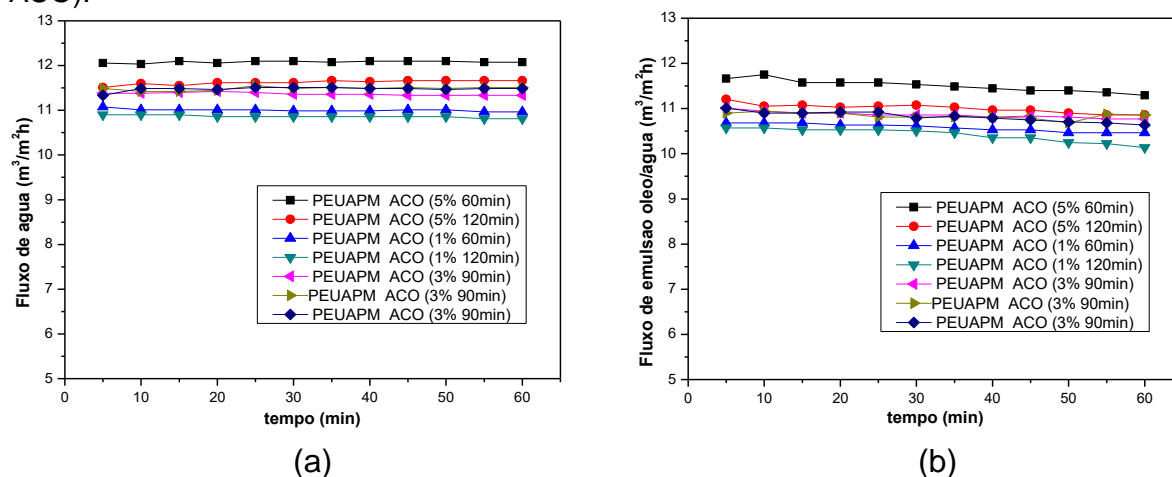
porosidade, uma vez que a membrana sinterizada no maior tempo (120min) apresentou menor porosidade, consequentemente menor fluxo.

Em seus estudos, Leal *et al.*, 2009 e Leal *et al.*, 2011 puderam constatar que o aumento dos tempos de sinterização levou à redução de fluxos de água. Segundo esses autores os resultados foram associados à redução do tamanho dos poros e ao aumento da compactação das amostras sinterizadas por tempos mais longos, de até 130 minutos.

As performances dos processos de separação emulsão óleo/água usando as membranas poliméricas PEUAPM com distintos tempos de sinterização de 60, 90 e 120 minutos foram avaliados utilizando os experimentos em sistema contínuo. Na Figura 48b estão apresentados os fluxos em função do tempo.

As Figuras de 49a e 49b apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada e emulsão óleo/água para todas as membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) com diferentes percentuais de argila Chocolate B organofílica (1, 3 e 5%) e tempo de sinterização (60, 90 e 120min).

FIGURA 49 – Testes de permeação de água (a) processo de separação por membranas (b) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica – PEUAPM ACO).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

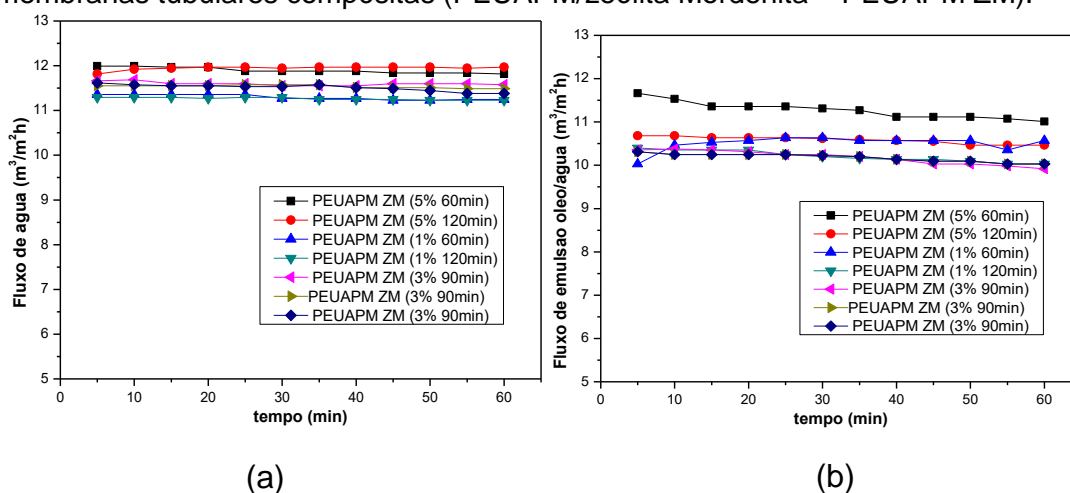
Constata-se que a membrana PEUAPM ACO (5% 60 min) foi a que apresentou maior fluxo ($12,079 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) enquanto as membranas que possuem menor percentual de argila apresentaram fluxos menores de até $10,859 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para a membrana PEUAPM ACO (1% 120 min). As membranas incorporadas com 3 e 5%

apresentaram maiores fluxos devido à formação de poros maiores na superfície das membranas (MEDEIROS *et al.*, 2017). Isto comprova que o fluxo está diretamente relacionado com o percentual de material incorporado, haja vista que se obteve menor porosidade desta última membrana tubular compósita (70,92%).

Na Figura 49b estão apresentados os fluxos obtidos a partir dos processos de separação emulsão óleo/água utilizando as membranas compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) com diferentes percentuais de ACO (1, 3 e 5%) e diferentes tempos de sinterização (60, 90 e 120 minutos). Observa-se que houve declínios nos fluxos das emulsões óleo/água, o que pode ser indicativo de acúmulo de óleo na superfície dessas membranas causadas pela adsorção e deposição direta das gotículas de óleo na superfície da membrana (CHENG *et al.*, 2017). A partir dos 40 minutos de operação, as curvas de fluxo tendem a estabilizar. Resultados semelhantes foram encontrados por Mota *et al.* (2014) e Cunha *et al.* (2014).

As Figuras 50a e 50b apresentam as curvas das medidas de fluxos feitas com água destilada e emulsão óleo/água para todas as membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) com diferentes percentuais de zeólita (1, 3 e 5%) e tempo de sinterização (60, 90 e 120 min).

FIGURA 50 – Testes de permeação de água (a) processo de separação por membranas (b) das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita – PEUAPM ZM).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 50a observa-se que as membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) fluxos constantes ao longo de todo experimento.

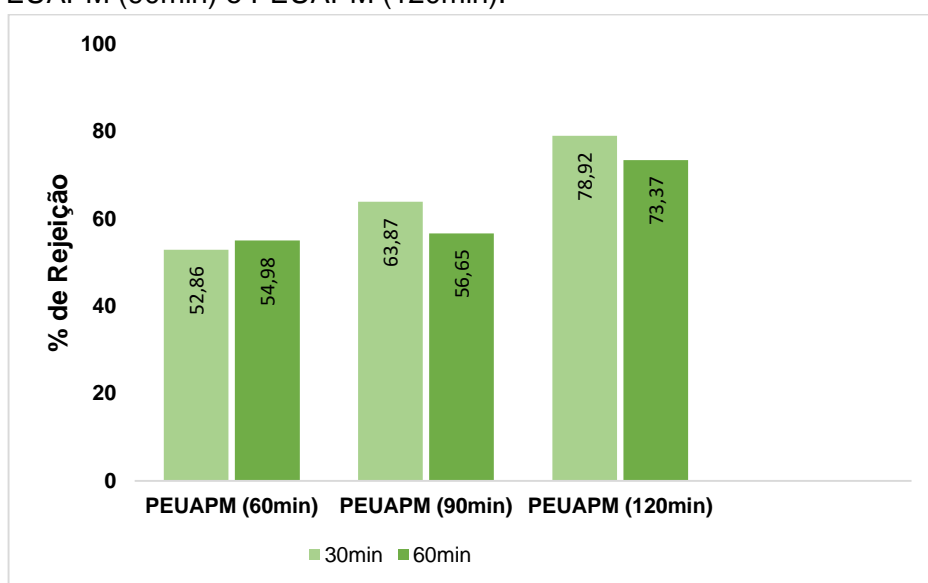
Constata-se que os valores mais elevados de fluxos foram para as membranas sinterizadas com 5% de argila Chocolate B organofílica e tempos de sinterização de 60 e 120 minutos enquanto as membranas sinterizadas com 1% apresentaram fluxos menores. Esses resultados estão em concordância com os testes de porosidade das membranas.

A Figura 50b apresenta o comportamento das membranas quando utilizadas para remover emulsão óleo/água, indicando um baixo declínio no decorrer dos experimentos. Assim, como nas membranas poliméricas (PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) este decréscimo é proveniente do aumento da concentração de óleo na superfície das membranas (MOHAMMADI *et al.*, 2004; FANG *et al.*, 2013; SCOTT, 1995; BIRON *et al.*, 2015; MULDER, 1996; SUN *et al.*, 1998).

4.5.2 Percentual de Rejeição de Óleo

Os percentuais de rejeição de óleo das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) foram determinados em amostras coletadas em dois tempos distintos de 30 e 60 minutos. Na Figura 51 estão apresentados os resultados obtidos para as membranas tubulares poliméricas (PEUAPM).

FIGURA 51 – Percentuais de rejeição das membranas tubulares poliméricas PEUAPM (60min), PEUAPM (90min) e PEUAPM (120min).



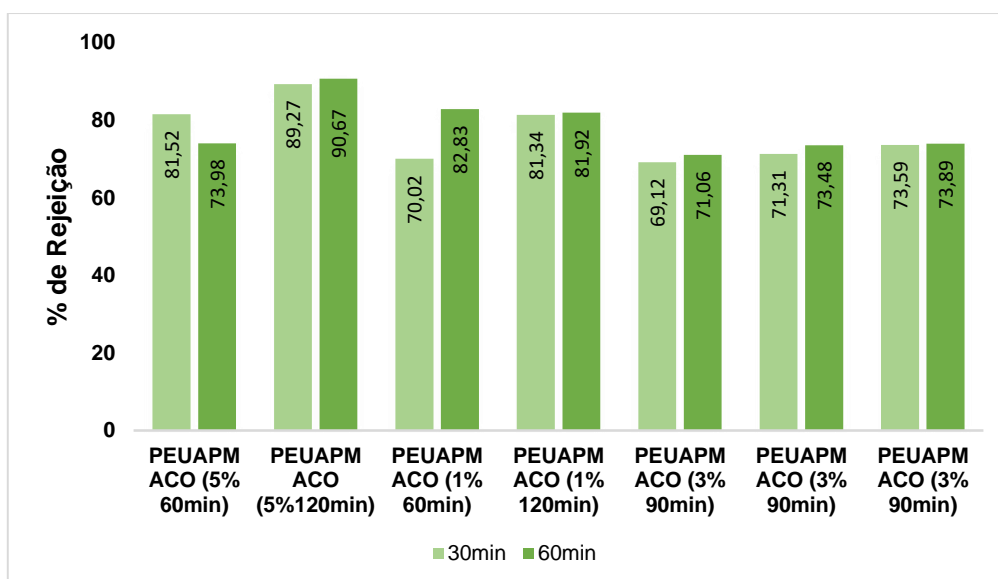
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Analisando os dados da Figura 51, verifica-se que as membranas tubulares poliméricas apresentaram valores de percentuais de rejeição distintos.

Na Figura 51 pode-se observar que as membranas tubulares poliméricas apresentaram valores de percentuais de rejeição diferentes. Essa rejeição variou de 52,86 para a membrana PEUAPM (60min) a 78,92% para a membrana PEUAPM (120min). Dessa forma, percebe-se que o aumento no tempo de sinterização das membranas teve influência positiva na seletividade das membranas.

Os valores dos percentuais de rejeição das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) encontram-se ilustrados na Figura 52.

FIGURA 52 – Percentuais de rejeição das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

De maneira geral os resultados dos percentuais de rejeição foram superiores a 69%.

Ao comparar estes resultados com os resultados obtidos para as membranas poliméricas identifica-se melhorias, uma vez que os percentuais de rejeição são superiores. Este fato evidencia o efeito positivo da incorporação da argila Chocolate B organofílica às membranas poliméricas PEUAPM.

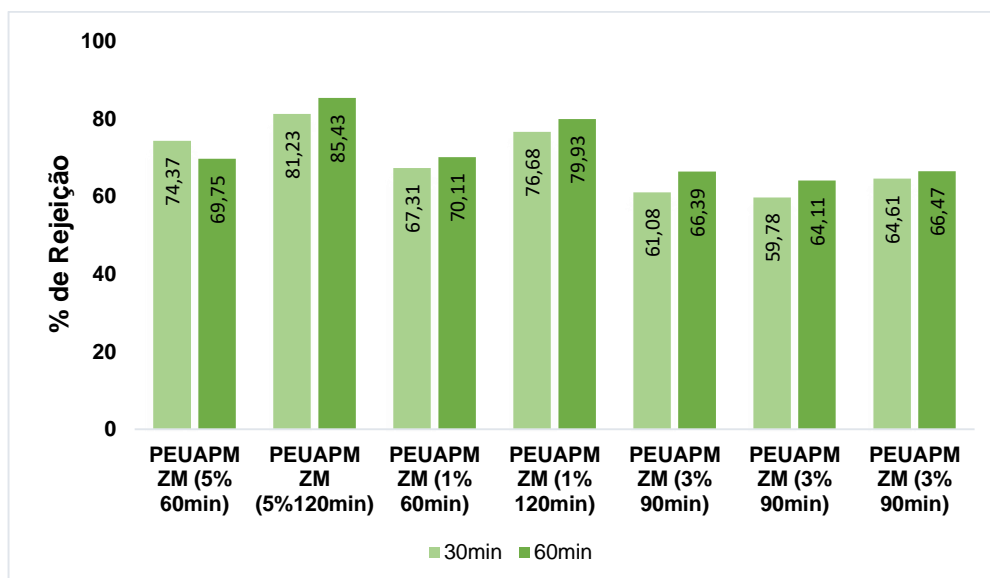
Ao confrontar os resultados de percentuais de rejeição das membranas poliméricas com os resultados de fluxo emulsão óleo/água e porosidade constata-se

que existe concordância. O melhor resultado para percentual de rejeição PEUAPM/argila Chocolate B organofílica foi para a membrana sinterizadas com 5% de argila Chocolate B organofílica e tempo de sinterização de 120 minutos, a qual apresentou valores de porosidade e fluxo satisfatórios.

Com 30 minutos de operação, a mesma apresentou percentual de rejeição de 89,27% e ao final da operação do sistema contínuo apresentou rejeição de 90,67%. Resultados semelhantes foram encontrados por Medeiros *et al.*, (2017) utilizando membranas compósitas de poliamida 6 com argila montmorilonite (1, 3 e 5%) com emulsão óleo/água de 100 mg. L⁻¹ e pode confirmar o potencial da incorporação de argila em membranas com percentual de rejeição variando entre 87,7 a 93,4%.

Os resultados dos percentuais de rejeição das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) encontram-se ilustrados na Figura 53.

FIGURA 53 – Percentuais de rejeição das membranas tubulares compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Os resultados das membranas compósitas (PEUAPM/zeólita Mordenita) sinterizadas com 1, 3 e 5% nos tempos de 60, 90 e 120 minutos provaram ser eficientes no processo de separação óleo/água. As mesmas apresentaram percentual de rejeição entre 59,78 e 85,43%.

A membrana sinterizada com 5% de zeólita Mordenita por 120 minutos apresentou melhor resultado de rejeição (85,43%). Este resultado está em concordância com os valores obtidos para porosidade e fluxo de emulsão óleo/água.

Quando as membranas são expostas à emulsão óleo/água, as gotículas de óleo mal estabilizadas tendem a depositar-se diretamente sobre a superfície das membranas e gradualmente se reorganizam, se juntam um com o outro devido às interações hidrofóbicas (NABI; AIMAR; MEIRELES, 2000).

Sendo assim, verifica-se conforme demonstrado nas Figuras 51, 52 e 53, que todas as membranas analisadas mostraram valores dentro dos padrões mínimos exigidos pela Resolução nº 430/11 (2011) do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, que é de 20 mg/L para óleos de origem mineral.

4.6 AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS REUTILIZADAS

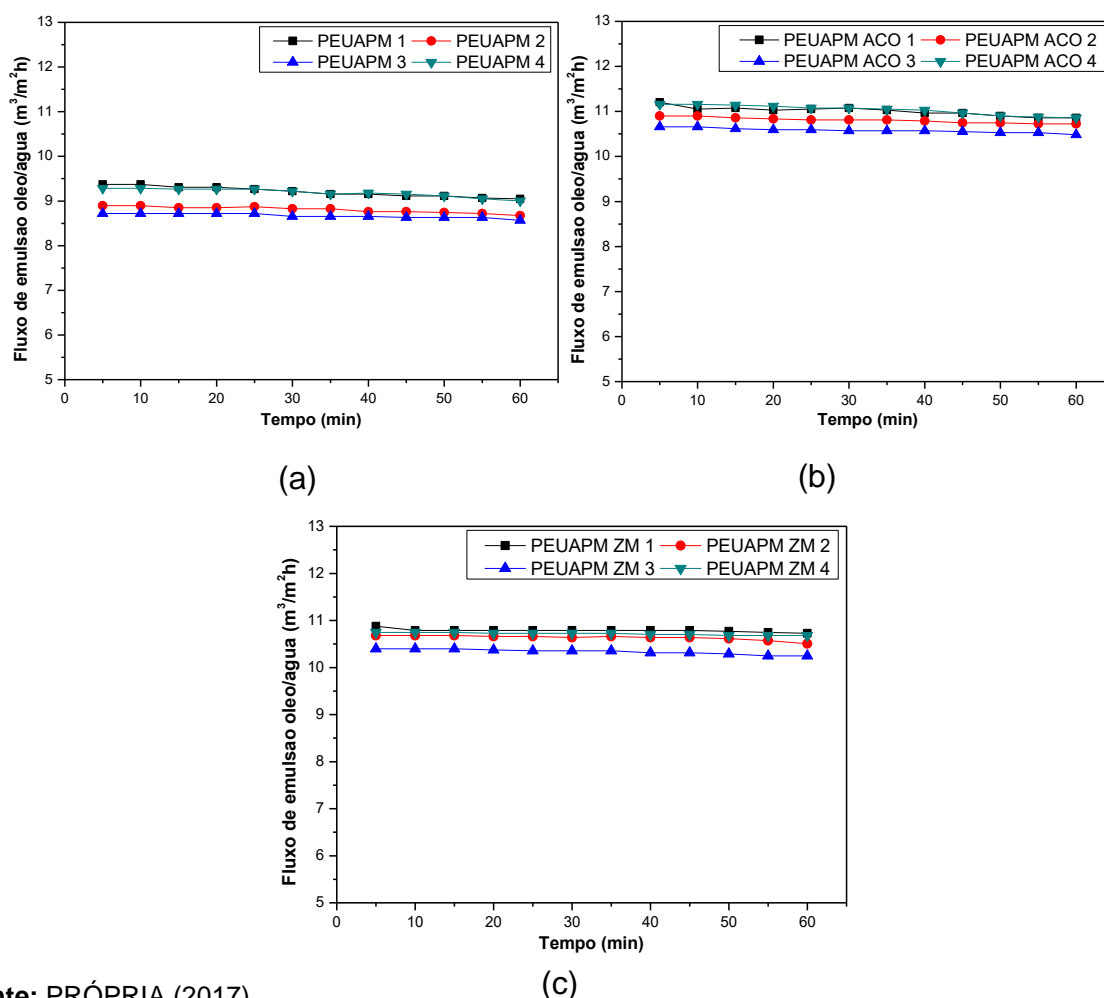
4.6.1 Processo de Separação Emulsão Óleo/Água das Membranas Reutilizadas

Dentre todas as membranas estudadas foram selecionadas três membranas (PEUAPM 120 minutos, PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita - 5% sinterizadas por 120 minutos) que apresentaram os maiores percentuais de rejeição e melhores fluxos (emulsão óleo/água).

Com estas membranas selecionadas foram realizados testes de medição de fluxo emulsão óleo/água por mais dois ciclos de 60 minutos cada. Em seguida foram realizadas limpezas químicas simples com detergente conforme descrito na parte experimental (seção 3.6.3). Após a limpeza essas membranas foram novamente reutilizadas no sentido de se verificar sua estabilidade química e mecânica, comparando seu novo fluxo com os já medidos anteriormente, além de seu percentual de rejeição.

Segundo MADAENI; MANSOURPANAH (2003) a limpeza das membranas é um passo essencial para a manutenção da permeabilidade e seletividade do processo de membranas. Esses resultados dos fluxos de emulsão óleo/água utilizando as membranas tubulares poliméricas e compósitas selecionadas encontram-se ilustrados nas Figuras 54a, 54b e 54c.

FIGURA 54 – Fluxo de emulsão óleo/água nas membranas tubulares poliméricas PEUAPM (a) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica (b) e PEUAPM/zeólita Mordenita (c) antes e após ciclos de remoção e lavagem destas.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Conforme pode ser observado na Figura 54a, 54b e 54c quando reutilizadas, as membranas apresentaram menores fluxos de permeado, tendo em vista que com o passar dos 60 minutos de operação para cada ciclo espera-se que as membranas fiquem cada vez mais incrustadas e por isso o declínio do fluxo. A incrustação reversível devido a misturas óleo/água é atribuída à formação de película de incrustação de óleo causada pela coalescência e espalhamento de gotículas de óleo nas superfícies da membrana (DRESSELHUIS *et al.*, 2008; NABI; AIMAR; MEIRELES, 2000).

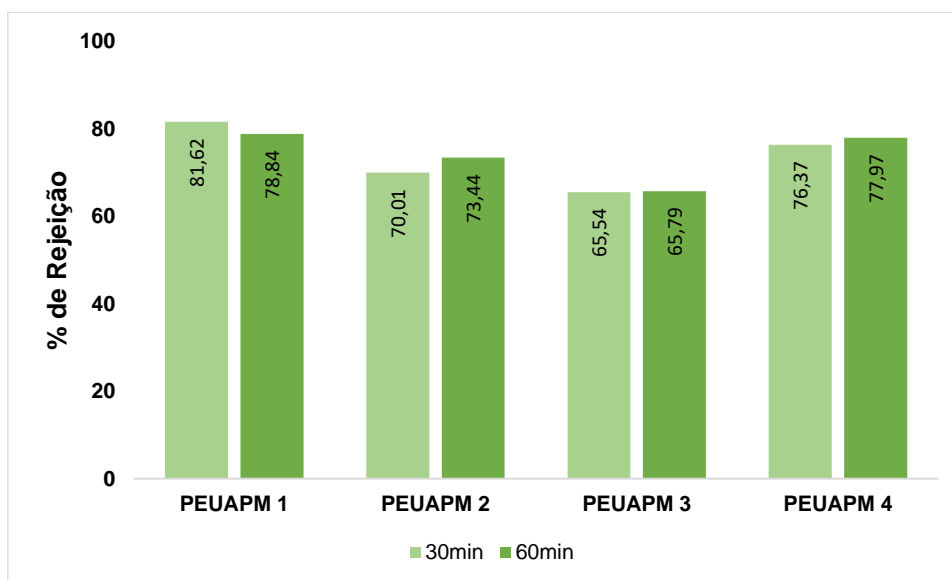
O processo de limpeza das membranas provocou efeito satisfatório sobre o desempenho de permeação de emulsão óleo/água das membranas, acarretando em

uma recuperação do fluxo inicial de 99,76 (PEUAPM 4); 99,73(PEUAPM ACO 4) e 99,34%(PEUAPM ZM 4) no fluxo de permeado, ou seja, a opção de utilizar esta estratégia de redução de incrustação orgânica (retrolavagem com detergente) foi eficiente.

4.6.2 Percentual de Rejeição de Óleo das Membranas Reutilizadas

Além dos fluxos permeados, o desempenho das membranas tubulares poliméricas e compósitas reutilizadas também foi avaliado em função da capacidade de rejeição de óleo. Na Figura 55, estão apresentados os valores do percentual de rejeição de óleo.

FIGURA 55 – Percentuais de rejeição da membrana tubular polimérica PEUAPM (120min).



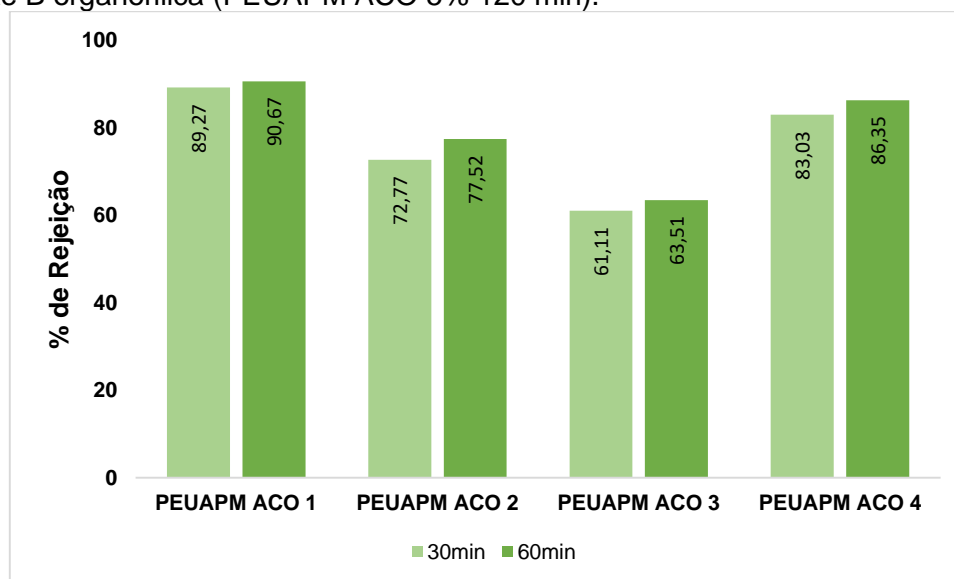
Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 55 é possível perceber o comportamento da membrana tubular polimérica sinterizada no tempo de 120 minutos quando utilizada, reutilizada e ainda depois da limpeza química. Assim, verifica-se que inicialmente esta membrana removeu até 81,62% de óleo nos primeiros 30 minutos de operação. No segundo ciclo (PEUAPM 2) este valor foi para 73,44%, enquanto que no terceiro ciclo (PEUAPM 3) este valor decresceu para 65,79%. Depois do processo de limpeza a mesma removeu até 77,97% de óleo, ou seja, a mesma obteve uma recuperação de percentual de remoção de até 95,52% do valor de rejeição inicial. Isto significa que o processo de

limpeza utilizado foi satisfatório, isso porque desobstruiu os poros da membrana aumentando seu fluxo e elevando seu percentual de rejeição.

A Figura 56 apresenta os valores do percentual de rejeição de óleo para a membrana tubular compósita PEUAPM/argila Chocolate B organofílica (PEUAPM ACO 5% 120 min).

FIGURA 56 – Percentuais de rejeição da membrana tubular compósita PEUAPM/argila Chocolate B organofílica (PEUAPM ACO 5% 120 min).

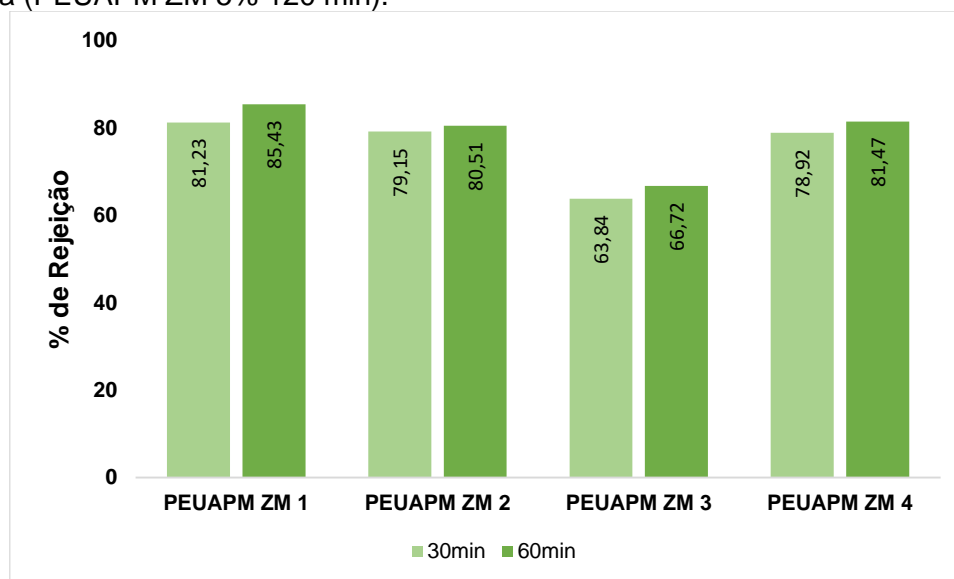


Fonte: PRÓPRIA (2017).

Os resultados de rejeição da membrana PEAUPM ACO (5% 120min) variou entre 90,67 a 61,11%, esta última para o terceiro ciclo (PEUAPM ACO 3) enquanto que para o primeiro foi acima de 90% nos 60 minutos de operação. Observa-se que houve um decréscimo de 32,81% no percentual de rejeição da membrana. No entanto, após o processo de limpeza esse percentual se elevou para cerca de 96,72% confirmando a eficiência do processo de limpeza.

A Figura 57 apresenta os valores do percentual de rejeição de óleo para a membrana tubular compósita PEUAPM/zeólita Mordenita (5% 120 min).

FIGURA 57 – Percentuais de rejeição da membrana tubular compósita PEUAPM/zeólita Mordenita (PEUAPM ZM 5% 120 min).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 57 verifica-se que houve uma redução no percentual de rejeição na membrana quando comparadas as membranas no segundo e terceiro ciclo (PEUAPM ZM 2 e PEUAPM ZM 3). Este fator pode estar associado a um efeito da concentração da fase dispersa próxima à superfície da membrana, aumentando, a possibilidade de coalescência, acúmulo e obstrução superficial dos poros (MUELLER; YANVEY; DAVIS, 1997).

Observa-se que depois da retrolavagem a membrana (PEUAPM ZM 4) passou a ter melhor seletividade, elevando-se para até 81,47%, ou seja, a mesma obteve uma recuperação do percentual de rejeição de 95,36%, indicando a elevada eficiência do processo de limpeza das membranas.

4.7 MEMBRANAS POLIMÉRICAS X MEMBRANAS COMPÓSITAS

De forma geral, os resultados das membranas compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B e PEUAPM/zeólita Mordenita) foram melhores que os resultados das membranas poliméricas PEUAPM.

Os testes de resistência química provaram que a incorporação dos materiais (argila Chocolate B organofílica e zeólita Mordenita) nas membranas poliméricas PEUAPM causaram maior resistência a agentes químicos. Conforme Souza; Pessan e Rodolfo Júnior (2006) o emprego de compósitos reforçados com materiais

inorgânicos oferece uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e ainda pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável.

Com a incorporação dos materiais (argila Chocolate B organofílica e zeólita Mordenita) nas membranas poliméricas PEUAPM verificou-se também que ocorreu um aumento no teor de absorção de água e consequentemente maior porosidade, fator confirmado pelos maiores resultados de fluxos de água e emulsão óleo/água.

Com base nos resultados de caracterização das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) foi possível verificar que de fato ocorreram mudanças quanto às membranas compósitas. Isso pôde ser observado principalmente pelos resultados de rejeição, em que foi verificado que enquanto as membranas tubulares poliméricas apresentaram percentual de rejeição de até 78,92% as membranas compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica) obtiveram rejeição de até 90,67% e as membranas tubulares compósitas PEUAPM/zeólita Mordenita de até 85,43%.

Já os resultados de recuperação das membranas poliméricas e compósitas, o processo de limpeza das membranas no desempenho destas provou-se satisfatório para os três tipos de membranas. Os resultados de recuperação dos fluxos foram acima de 99%, confirmando que a estratégia de limpeza utilizada na remoção de óleo foi eficiente.

Como os melhores resultados foram observados para as membranas com percentual de incorporação de 5% de argila Chocolate B e zeólita Mordenita, infere-se a possibilidade de se obter resultados superiores com o aumento desse percentual de argila ou zeólita, otimizando muito mais o processo de separação por membranas compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita), confirmando o elevado potencial desses materiais.

Dessa maneira, conclui-se que a adição de argila Chocolate B organofílica e zeólita Mordenita influenciou nas propriedades das membranas poliméricas PEUAPM, fator evidenciado pelos resultados de caracterização e aplicação das membranas tubulares poliméricas compósitas. Todas as membranas apresentaram percentual de rejeição dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA (2011), limitado em 20 mg/L para óleos de origem mineral, porém, a incorporação destes materiais elevou o

potencial de rejeição de óleo das membranas poliméricas confirmando que as mesmas são promissoras na aplicação do tratamento de efluentes oleosos.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados deste trabalho, pode-se dizer que a pesquisa foi concluída com êxito e alcançou seus objetivos de forma satisfatória. O cumprimento dos objetivos específicos foi alcançado em caracterizar os materiais (PEUAPM, argila e zeólita) e preparar as membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) conforme utilizando planejamento experimental.

Foi possível, também, avaliar a estabilidade das membranas com testes de capacidade de absorção de água, resistência química e porosidade, observando quais membranas tubulares foram mais resistentes e estáveis. E foi confirmado que as membranas tubulares compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) apresentaram melhores resultados.

Pôde-se analisar o desempenho dos processos de microfiltração para separação de emulsão óleo/água de efluentes sintéticos em escala de bancada, para todas as membranas tubulares poliméricas (PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita).

Verificou-se que tanto a incorporação da argila Chocolate B organofílica, quanto da zeólita Mordenita nas membranas poliméricas ocasionaram aumento nos fluxos e nos percentuais de rejeição de óleo pelas membranas compósitas.

Ficou evidente que o tempo de sinterização pouco influenciou nas propriedades das membranas tubulares compósitas, no entanto, nas membranas tubulares poliméricas ficou claro que quanto maior a tempo de sinterização menor absorção de água e porosidade das membranas. Já com relação ao percentual de material incorporado (argila Chocolate B ou zeólita Mordenita), percebe-se, que de fato, o aumento no percentual desses materiais ocasionou melhorias nas membranas, fator observado nos menores resultados de perda de massa com os testes de resistência química e maiores valores de porosidade, fluxos de água e emulsão óleo/água e ainda elevados percentuais de rejeição.

As membranas selecionadas para serem reutilizadas no processo de separação emulsão óleo/água apresentaram fluxos decrescentes de acordo com cada ciclo de reutilização, no entanto, depois do processo de limpeza adotado, as mesmas

obtiveram mais de 99% de seu fluxo recuperado, assim como mais de 95% de seu potencial de rejeição restaurado.

Finalmente, analisando os testes de separação emulsão água/óleo, com concentração de alimentação de 100 mg. L⁻¹ de óleo em água, as membranas tubulares compósitas indicaram uma redução significativa do óleo no permeado com resultados abaixo de 20 mg. L⁻¹, atendendo as exigências estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, e com potencial para o tratamento de águas residuais contaminadas por efluentes oleosos.

6 SUGESTÕES

De acordo com os resultados obtidos, as seguintes sugestões para trabalhos futuros podem ser citadas:

1. Testar membranas de outros materiais, de preferência hidrofílicas, para reduzir a tendência de *fouling*, aumentando o fluxo de permeado.
2. Estudar outras variáveis (temperatura, percentual de PEBD) na confecção das membranas e aumentar o percentual de material incorporado.
3. Caracterizar a estrutura da membrana antes e depois do tratamento, por análise de MEV, para avaliar o tipo de *fouling* e os componentes adsorvidos na membrana.
4. Variar a concentração da emulsão óleo/água (200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L e 500 mg/L).

REFERÊNCIAS

- ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. ***Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater***, *Desalination*, v. 265, p. 222–228, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=63482&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1358026715186> >. Acesso em: 12 de janeiro de 2017.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. *Cerâmica*, v. 48, p. 305, São Paulo, 2002.
- AL-OBEIDANI, S.K.S.; AL-HINAI, H.; GOOSEN, M.F.A.; SABLANI, S.; TANIGUCHI, Y.; OKAMURA, H. ***Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes***. *Journal of Membrane Science*, v. 307, p. 299-308, 2008.
- AL-READHWAN, S. A., CRITTENDEN B. D., LABABIDI, H. M. S., ***“Wastewater minimization under uncertain operational conditions”***, *Computer and Chemical Engineering*, v. 29, p. 1009-1021, 2005.
- ALVES, A.L.; NASCIMENTO, L. F.; SUAREZ, J. C. M. **Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama**. *Polimeros Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 105-111, 2004.
- ALY, H. M., MOUSTAFA, M. E., ABDELRAHMAN, E. A. ***Synthesis of mordenite zeolite in absence of organic template***. *Advanced Powder Technology*. v. 23, p. 757–760, 2012.
- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. ***Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS)***. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- AMORIM, L. V.; K. V. FARIAS, J. D. VIANA, M. I. R. BARBOSA, E. PEREIRA, K. B. FRANÇA, H. L. LIRA, H. C. FERREIRA. **Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas**. *Cerâmica*, v. 51, p. 128-138, 2005.
- AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. **Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba**. *Revista Matéria*, v. 11, p. 30 - 40, 2006.
- ANDREW J. P. ***Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications***. New York, Marcel Dekker, 2000.

ARTHANAREESWARAN, G.; LATHA, C. S.; MOHAN, D.; RAAJENTHIREN, M.; SRINIVASAN, K. ***Studies on cellulose acetate/low cyclic dimmer polysulfone blend ultrafiltration membranes and their application***. Separation Science and Technology, v. 41, p. 2895–2912, 2006.

ASTM D1921-12, **Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM D3418-99, **Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

ASTM D638-14, **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D792-08, **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. **Nanocompósitos Derivados de Dispersões Aquosas de Poliuretano e Argila: Influência da Argila na Morfologia e Propriedades Mecânicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, p. 339-345, 2007.

BAKER, R. W. ***Membrane Technology and Applications***. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 588, 2012.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. ***Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water sepation***. Desalination and Water Treatment, v.1, p. 1-8, 2015.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

BELLINCANTA, T.; POLETO, P.; THÜRMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A.; ZENI, M. **Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polisulfona/Poliuretano**. Polímeros, v. 21, p. 229-232, 2011.

BENSADOK, K.; BELKACEM, M.; NEZZAL, G. ***Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation***. Desalination, v. 206, p. 440–448, 2007.

BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. ***Handbook of Clay Science***. first ed. *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltda, 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo**. Scientia Plena, v. 5, p.1-7, 2009.

BHAVE, R. R., ***Inorganic Membranes. Synthesis Characteristics and Applications***, 1st Ed., Van Nostrand Renhold, p. 19, 1991.

BIRON, D. S.; POLETO, P.; DUARTE, J.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P.; SANTOS, V. ***Preparation and Characterization of PA66/Alumina Composite Membrane***. Materials Research, v. 18(4), 748-755, 2015.

BIRON, D. S.; ZENI, M.; BERGMANN, C. P.; SANTOS, V. ***Analysis of Composite Membranes in the Separation of Emulsions Sunflower oil/water***. *Materials Research*, v. 20, p. 843-852, 2017.

BIRON, D.; POLETTO, P.; ZENI, M.; FONTES, S. R.; SANTOS, V. ***A influência da top-layer de PA 66 na eficiência do processo de microfiltração de emulsões água/óleo usando membranas compósitas***. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. v.13, p. 274-279, 2012.

BITTENCOURT, B. A.; ELLWANGER, M. V.; NASCIMENTO, W. A.; BELCHIOR, L. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. ***Moldagem por Compressão a Frio do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. Parte 1: Influência do Tamanho, Distribuição e Morfologia da Partícula na Densidade a Verde***. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 224-230, 2009.

BODDEKER, K. W. ***Commentary: Tracing membrane science***. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 65-68, 1995.

BOREZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N. – ***Clays and Clay Minerals***, v. 50, nº11, 2002.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO, P. ***Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production***. *Journal of Membrane Science*, v. 166, p. 23–29, 2000.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. ***Descrições estruturais cristalinas de zeólitos***. *Química Nova*. v. 30, p. 178-188, 2007.

BRASKEM. ***Boletim técnico 6***. São Paulo, Brasil, 1998. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/boletim-tecnico>. Acesso em: 14 de dezembro de 2016.

BRASKEM. ***Poliolefinas – Tabela de propriedades***, 2015. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/relatorios-anuais>. Acesso em: 3 de janeiro de 2017.

BRASKEM. ***Resistência Química do Polietileno***, 1-8, 2010.

BUENO, M. Z.; CORAL, L. A.; SENS, M. L.; LAPOLLI, F. R. ***Avaliação da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano em águas de abastecimento***. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, p. 447-458, 2016.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. ***Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo***. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p. 21-28, 2009.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. ***Ciência dos Polímeros “Um texto básico para tecnólogos e engenheiros”***. Artliber Editora LTDA. São Carlos/São Paulo, 2006.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B. ***Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution***. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CARRADO K. A. **Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications.** *Applied Clay Science*, v. 17, p. 1–23, 2000.

CARVALHO, L. H.; ALVES, TATIANNY S.; LEAL, TÂNIA. L.; LIRA, HÉLIO DE L. **Efeitos das Condições de Preparação e de Modificação de Superfície de Membranas de PEUAPM na Separação Água/Óleo.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 72-78, 2009.

CARVALHO, T. C.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M. **Avaliação do efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 9, p. 98 – 105, 2014.

CASCI, J. L. **Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 217-226, 2005.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. **Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties.** *Journal of Membrane Science*, v. 309, p. 209–221, 2008.

CHANG, B. P.; AKIL, H. M.; NASIR, R M. **Mechanical and Tribological Properties of Zeolite-reinforced UHMWPE Composite for Implant Application.** *Procedia Engineering*, v. 68, p. 88 – 94, 2013.

CHANG, Q.; WANG, Y.; CERNEAUX, S.; ZHOU, J.; ZHANG, X.; WANG, X.; DONG, Y. **Preparation of microfiltration membrane supports using coarse alumina grains coated by nano TiO₂ a raw materials.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 4355–4361, 2014.

CHEN, H. Z.; XIAO, Y. C.; CHUNG, T-S. **Multi-layer composite hollow fiber membranes derived from poly (ethylene glycol) (PEG) containing hybrid materials for CO₂/N₂ separation.** *Journal of Membrane Science*, v. 381, p. 211–220, 2011.

CHEN, W.; PENG J.; SU, Y.; ZHENG L.; WANG L.; JIANG Z. **Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes.** *Separation and Purification Technology*, v. 66, p. 591-597, 2009.

CHENG, J. **Mechanical and Chemical Properties of High Density polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics.** Thesis for degree of Doctor in Philosophy in Chemical Engineering, University of Waterloo, Canada, 2008.

CHENG, Q.; YE, D.; CHANG, C.; ZHANG, L. **Facile fabrication of superhydrophilic membranes consisted of fibrous tunicate cellulose nanocrystals for highly efficient oil/water separation.** *Journal of Membrane Science*, v. 525, p. 1–8, 2017.

CHERYAN, M.; RJAGOPALAN, N.; **Membrane Processing of oily stream. Wastewater treatment and waste reduction.** *Journal of membrane Science*, v. 151, p. 13-18, 1998.

CHIGWADA, G.; WILKIE, C. A. **Synergy between conventional phosphorus fire retardants and organically-modified clays can lead to fire retardancy of styrenics.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, n. 551. 2003.

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. ***Drilling and Drilling Fluids***. Elsevier Scientific Publish Company. Amsterdam-Oxford-New York, USA, 1981.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. **Nylon 6 nanocomposites by melt compounding**. *Polymer*, v. 42, p. 1083-1094, 2001.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. **Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review**. *European Polymer Journal*. v.45, p.967-984, 2009.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – uma revisão**. *Química Nova*, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

Cold Plasma Surface Treatment of UHMWPE Membranes to Improve Fouling Characteristics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.50, p.466–473, 2011.

COMBA, M. E.; KAISER, K. L. **Suspended particulate concentrations in the St. Lawrence River (1985–1987) determined by centrifugation and filtration**. *Science of the Total Environment*, v. 97, p. 191–206, 1990.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 393, de 8 de agosto de 2007. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**.

CONG, H.; RADOSZ, M.; TOWLER, B. F.; SHEN, Y. **Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation**, *Separation and Purification Technology*, v. 55, p. 281–291, 2007.

CORMA, A. **State of the art and future challenges of zeolites as catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 298–312, 2003.

COT, L.; AYRAL, A.; DURAND, J.; GUIZARD, C.; HOVNANIAN, N.; JULBE, A.; LARBOT, A. **Inorganic membranes and solid state sciences**, *Solid State Sciences*, v. 2, p. 313–334, 2000.

COUGHLAN, J. J.; HUG, D. P. **“Ultra High Molecular Weight Polyethylene”** in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, v. 6, p. 490-494, John Wiley & Sons, New York, 1986.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 1-13, 2003.

CROSBY, J. - (Org.) **“Chirality in industry II: Developments in the manufacture and applications of optically active compounds”**. Chichester, England. John Wiley & Sons Ltd, p.157-180, 1997.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K-L. **Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water**. *Journal of Membrane Science*, v. 325, p. 420–426, 2008.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 1-78, 2005.

CUNHA, R. S. S. **Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas.** Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 101p., 2013.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, I. N. DE L.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Membranas Tubulares de PEUAPM para Separação de Emulsões Óleo/Água: Efeito da Adição de Argilas Organofílicas.** XIV Latin American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas - PE, 2014.

CUTRIM, A. A.; MARTÍN-CORTÉS, G. R.; VALENZUELA-DÍAS, F. R. **Bentonitas da Paraíba.** 1ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2015.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M. **Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites.** *Chemical Science Transactions*, 2 (S1), p. 2278-3458, 2013.

DONG, X.; WANG, L.; JIANG, G.; ZHAO, Z.; SUN, T.; YU, H.; WANG, W. **MCM-41 and SBA-15 supported Cp_2ZrCl_2 catalysts for the preparation of nano-polyethylene fibres via in situ ethylene extrusion polymerization.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 240, p. 239–244, 2005.

DRESSELHUIS, D. M.; VAN AKEN, G. A.; HOOG, E. H. A.; STUART, M. A. C. **Direct observation of adhesion and spreading of mixture droplets at solid surfaces.** *Soft Matter*, v. 4, p. 1079–1085, 2008.

EL SALIBY, I.; SHON, H.; KANDASAMY, J.; VIGNESWARAN, S. **Nanotechnology For Wastewater Treatment.** In Brief, in: Encyclopedia of Life Support System (EOLSS). Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, UK, 2008.

ELANCHEZHIAN, S. S. D.; SIVASURIAN, N.; MEENAKSHI, S. **Recovery of oil from oil-in-water emulsion using biopolymers by adsorptive method.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 70, p. 399–407, 2014.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. **Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes.** *Journal of Membrane Science*, v.280, p.659-665, 2006.

FACCIO, M. T.; SILVA, V. G.; PEREIRA, F. K. D. **Síntese e caracterização de citrato de níquel pelo método polimerizante.** *Química: ciência, tecnologia e sociedade*, v. 4, nº 1, 2015.

FAKHURU'L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C.A.; DAYANG, R.A.B; SAYED, S.M.; ZURINA, Z.A. **Review of Technologies for oil and gas produced water treatment.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 530-551. 2009.

FALCO, M., MARRELLI, L., IAQUANIELLO, G. **Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes.** Springer, London, 2011.

- FANG, J.; QIN, G.; WEI, W.; ZHAO, X.; JIANG, L. **Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion.** *Desalination*, v. 311, p. 113-126, 2013.
- FIRST, E. L.; GOUNARIS, C. E.; WEI, J.; FLOUDAS, C. A. **Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 17339–17358, 2011.
- FONSECA, C. G.; CARVALHO, G. S.G.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. **Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT.** *Applied Clay Science*, v. 126, p. 132–140, 2016.
- FONTANANOVA, E.; GROSSO, V.; ALJLIL, S. A.; BAHATTAB, M, A.; VUONO, D.; NICOLETTA, F. P.; CURCIO, E.; DRIOLI, E.; PROFIO, G. DI. **Effect of functional groups on the properties of multiwalled carbon nanotubes/polyvinylidenefluoride composite membranes.** *Journal of Membrane Science*, in Press, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.002>
- GARCÍA A, ECEOLAZA S, IRIARTE M, URIARTE C, ETXEBERRIA A. **Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay.** *Journal of Membrane Science*. v.301,1p.90-199, 2007.
- GIANNETTO, P. G. **Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, 1ª ed., Editora Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
- GIORDO, L.; MAZZEI, R.; ORIOLO, M.; LUCA, G.; DAVOLI, M.; DRIOLI, E. **Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 612–623, 2005.
- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 160, 1988.
- GOMES, D. S.; LEITE, R. C. N. **Síntese e caracterização de membranas tubulares de PEUAPM/PEAD destinadas a separação de emulsões água/óleo.** XI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq/UFCG-2014.
- GOMES, N. D. S.; PONTES JUNIOR, A. L.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Evaluation of Organoclay Addition in Surface Modified Sintered UHMWPE Membranes for Oil Separation.** *Materials Science Forum*, v. 820, p. 349-354, 2015.
- GOUNARIS, C. E.; FLOUDAS, C. A.; WEI, J. **Rational design of shape selective separation and catalysis—I: Concepts and analysis.** *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 7933–7948, 2006.
- GOUNARIS, C. E.; WEI, J.; FLOUDAS, C. A.; RANJAN, R.; TSAPATSIS, M. **Rational design of shape selective separations and catalysis: Lattice relaxation and effective aperture size.** *AIChE Journal*, v. 56, p. 611–632, 2009.
- GRIM, R. E. **Clay mineralogy** (International Series in the Earth and Planetary Sciences). McGraw-Hill, New York, 596, 1968.

GUERRA, D. J. L.; MELLO, I.; RESENDE R.; SILVA R. **Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb^{2+} adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects.** *Water Resources and Industry*, v. 4, p.32–50, 2013.

GUINET, M.; GILSON, J.; **Zeolites for Cleaner Technologies**, *Catalytic Science Series*, v. 3, G. J. Imperial College Press: Londres, 2002.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólito: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**; 1ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.

GUIZARD, C.; AYRAL, A.; JULBE, A. **Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes.** *Dessalination*, v. 147, p. 275-280, 2002.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separação por membranas**. 1ª Edição, 180p, Ed. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HASHMI, S.A.R.; S. A. R.; NEOGI, S.; PANDEY, A.; CHAND, N. **Sliding wear of PP/UHMWPE blends: effect of blend composition.** *Wear*, v. 247, p. 9-14, 2001.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução da 6ª edição – Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. **Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions.** *Journal of Membrane Science*, v. 222, p. 19-39, 2003.

HOSSEINI, S. S.; BRINGAS, E.; TAN, N. R.; ORTIZ, I.; GHAMRANI, M.; SHAHMIRZADI, M. A. A. **Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 9, p. 78–110, 2016.

HUANG, Y-W.; WANG, Z-M.; YAN, X.; CHEN, J.; GUO, Y-J.; LANG, W-Z. **Versatile polyvinylidene fluoride hybrid ultrafiltration membranes with superior antifouling, antibacterial and self-cleaning properties for water treatment.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 505, p. 38–48, 2017.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. **Produced water treatment technologies.** *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2012.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. Disponível em: <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso 5 de janeiro de 2017.

ISLAM, M.S.; MCCUTCHEON, J.R.; RAHAMAN, M.S. **A high flux polyvinyl acetate-coated electrospun nylon 6/SiO₂ composite microfiltration membrane for the separation of oil-in-water emulsion with improved antifouling performance.** *Journal of Membrane Science*, v.537 p.297-309, 2017.

JESUS, C. R. N. **Matrizes compósitas siloxano-poliéter incorporadas com argila montmorilonita para liberação controlada de fármaco.** Tese de Doutorado 2014. UNESP-Universidade Estadual Paulista.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações.** Química Nova, v. 28, p. 281-288, 2008.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use.** Oxford: Elsevier, 2003.

JUDD, S.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A. **The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection.** Separation and Purification Technology, v. 134, p. 241-246, 2014.

JULBE, A. **Zeolite Membranes – Synthesis, Characterization and Application.** Studies in Surface Science and Catalysis. Chapter 6 – v. 168, p. 181–219, 2007.

KERR, G. T. **Synthetic Zeolites.** Scientific American, 82 – 87, july, 1989.

KEUM, J. K.; F. ZUO.; B. S. HSIAO, **Formation and stability of shear-induced shish-kebab structure in highly entangled melts of UHMWPE/HDPE blends.** Macromolecules, v. 41, p. 4766-4776, 2008.

KIM, D. K.; O'SHEA, K. E.; COOPER, W. J. **Oxidative degradation of alternative gasoline oxygenates in aqueous solution by ultrasonic irradiation: mechanistic study.** Science of the Total Environment, v. 430, p. 246–259, 2012.

KIM, G. J.; AHN, W. S. **Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites.** Zeolites, v. 11, p. 745-750, 1991.

KIM, H. S.; TANIZAWA, S; OHGAKI, S. **Application of microfiltration system couple with powdered activated carbon to river water treatment.** Desalination, v. 202, p. 271-277. 2007.

KIRKPATRICK, R. J.; KALINICHEV, A. G.; BOWERS, G. M.; ÖZGÜR YAZAYDIN, A.; KRISHNAN, M.; SAHARAY, M.; MORROW, C. P. **Review. NMR and computational molecular modeling studies of mineral surfaces and interlayer galleries: a review.** American Mineralogist, v. 100, p. 1341–1354, 2015.

KOJIMA, Y.; USUKI, A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, F.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. **Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid.** Journal of Materials Research, v. 8, p.1185–1189, 1993.

KOLEV, I.; MAVRODINOVA, V.; ALEXIEVA, G.; STRASHILOV, V. **Pore volume probing of boron-modified MCM-22 zeolite by quartz crystal microbalance assisted study of o- and p-xylene adsorption.** Sensors and Actuators B, v.149, p. 389–394, 2010.

KONG, Y.; SHI, D.; YU, H.; WANG, Y.; YANG, J.; ZHANG, Y. **Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates.** Desalination, v. 191, p. 254–261, 2006.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. **Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges.** Progress in Polymer Science, v. 51, p. 127–187, 2015.

KOZAK, M.; DONKA, L. **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite.** Journal of Physical and Chemistry Solids, v.65, p. 441-445, 2004.

KUBERKAR, V.; CZEKAJ, P.; DAVIS, R. **Flux enhancement for membrane filtration of bacterial suspensions using high-frequency backpulsing.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 60, p. 77-87, 1998.

KUMAR, S.; MANDAL, A.; GURIA, C. **Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone and polysulfone/polymer-grafted bentonite based ultrafiltration membranes for the efficient separation of oil field oily wastewater.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 214–228, 2016.

KURTZ, S. M. **UHMWPE biomaterials handbook: A Primer on UHMWPE.** 2^o ed. Amsterdam: Academic Press, 2009.

LEAL, T. L. **Preparação e modificação de membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) sinterizadas.** Tese de Doutorado. Campina Grande, 104p., 2007.

LEAL, T. L.; CARVALHO, L. H.; LIRA, L. H.; JÚNIOR, C. A.; D'ALMEIDA, J. R. M. **Cold Plasma Surface Treatment of UHMWPE Membranes to Improve Fouling Characteristics.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 50, p. 466-473, 2011.

LEAL, T. L.; SOUTO, K. M.; CARVALHO, L. H.; LIRA, L. H.; JÚNIOR, C. A.; D'ALMEIDA, J. R. M. **Cold Plasma Modification Effects on the Water Flow through Sintered UHMWPE Membranes.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.48, p.136–140, 2009.

LEE, J.-Y., SHIM M.-J., KIM, S.-W. **Effect of natural zeolite on the mechanical properties of epoxy matrix.** *Polymer Engineering and Science*, v. 39, p. 1993-1997, 1999.

LEE, M.; WU, Z.; LI, K. **Advances in ceramic membranes for water treatment. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment.** *Materials, Processes and Applications*, cap. 2. A volume in Woodhead Publishing Series in Energy, p. 43-82, 2015.

LEE, Y. I.; EOM, J. H.; KIM, Y. W.; SONG, I. H. **Effect of clay-mineral composition on flexural strength of clay-based membranes.** *Journal of the Korean Ceramic Society*, v. 51, p. 380–385, 2014.

LI, J. M.; XU, Z. K.; LIU, Z. M.; YUAN, W. F.; XIANG, H.; WANG, S. Y.; XU, Y. Y. **Microporous polypropylene and polyethylene hollow fiber membranes, Part 3. Experimental studies on membrane distillation for Desalination.** *Desalination*, v. 155, p. 153–156, 2003.

LI, X.; PRINS, R.; BOKHOVEN, J. A. A. **Synthesis and characterization of mesoporous mordenite.** *Journal of Catalysis*, v. 262, p. 257–265, 2009.

LIN, K.A.; CHEN, Y-C.; PHATTARAPATTAMAWONG, S. **Efficient Demulsification of Oil-in-Water Emulsions using a Zeolitic Imidazolate Framework: Adsorptive Removal of Oil Droplets from Water.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 478, p. 97–106, 2016.

LIU, F.; HASHIM, N.A.; LIU, Y.; ABED, M.R.M.; LI, K. **Progress in the production and modification of PVDF membranes.** *Journal of Membrane Science*, v. 375, p. 1-27, 2011.

LIU, J.; LI, P.; CHEN, L.; FENG, Y.; HE, W.; LV, X. **Modified superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membrane with ultralow oil-adhesion for highly efficient oil/water emulsion separation.** *Materials Letters*, v.185, p.169–172, 2016.

LIU, S.; YU, W.; ZHOU, C. **Tuning the water permeability of ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane by molecular self-assembly and flow field.** *Polymer*, v. 55, p. 2113–2124, 2014.

LOPES, A. C.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends.** *Progress in Surface Science*, v. 89, p. 239–277, 2014.

LORENTE-AYZA, M.M., ORTS, M.J., PEREZ-HERRANZ, V., MESTRE, S. **Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, p. 2333–2341, 2015.

LU, B; TSUDA, T; OUMI, Y; ITABASHI, K; SANO, T. Direct synthesis of high-silica mordenite using seed crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 76 , p.1–7, 2004.

LU, B., OUMI, Y., ITABASHI, K., SANO, T., Effect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 81, p. 365–374, 2005.

LU, B; KANAI, T; OUMI, Y; SANO, T. **Aluminum distribution in high-silica mordenite.** *Journal Porous Materials*, v. 14, p. 89 -96, 2007.

LUNA. F. J.; SCHUCHART. U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** *Química Nova*, v. 24, p. 885 – 892, 2001.

LUO, F.; ZHANG, J.; WANG X.; CHENG, J.; XU, Z. **Formation of hydrophilic ethylene-acrylic acid copolymer microporous membranes via thermally induced phase separation.** *Acta Polymerica Sinica*, v. 5, p. 566–571, 2002.

MACEDO, J. L. **Caracterização da Acidez de Zeólitas por Métodos Térmicos e Espectroscópicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2003.

MADAENI, S. S. **The application of membrane technology for water disinfection.** *Journal of Water Research*, v. 33, p. 301-308, 1999.

MADAENI, S. S.; MANSOURPANAH, Y. **COD removal from concentrated wastewater using membranes,** *Filtration & Separation*. v. 40, p.40–46, 2003

MAIA, L. F. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água.** Monografia apresentada a ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2008.

- MANSOURIZADEH, A.; AZAD, A. J. **Preparation of blend polyethersulfone/celulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil–water separation.** *Journal of Polymer Research*, v. 21, p. 1-9, 2014.
- MANSOURIZADEH, M.; ISMAIL, A. F. **Effect of additives on the structure and performance of polysulfone hollow fiber membranes for CO₂ absorption.** *Journal of Membrane Science*, v. 348, p. 260–267, 2010.
- MANTUANO, R. A. T.; GOMES, A. S. **Efeito das condições de processo de moldagem e sinterização para o politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).** *Polímeros*, v. 1, p. 15-22, 1994.
- MAO, Y.; ZHOU, Y.; WEN, H.; XIE, J.; ZHANG, W.; WANG, J. **Morphology-controlled synthesis of large mordenite crystals.** *New Journal of Chemistry*, v. 38, p. 3295-3301, 2014.
- MARGOLIS, J. **Engineering thermoplastics: properties and application.** *Plastics Engineering*, v. 41, 408p, 1985.
- MARKARIAN, J. **Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites.** *Plastics Additives & Compounding* - Elsevier, v.7, 18, 2005.
- MARTINS, G. A. S. **Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos** – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A., 1999.
- MATSUYAMA, H.; KIM, M. M.; LLOYD, D. R. **Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation.** *Journal of Membrane Science*, v. 204, p. 413–419, 2002.
- MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; LIMA, D. F.; LIMA, C. A. P. **Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water.** *Materials Research*, v. 20(2), p. 308-316, 2017.
- MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica.** *Cerâmica*, v. 55, nº 334, 2009.
- MI, Y.; ZHOU, W.; LI, Q.; GONG, F.; ZHANG, R.; MA, G.; SU, Z. **Preparation of water-in-oil emulsions using a hydrophobic polymer membrane with 3D bicontinuous skeleton structure.** *Journal of Membrane Science*, v. 490, p. 113–119, 2015.
- MOHAMED, M.M; SALAMA, T.M; OTHMAN, I; ELLAH, I.A. **Synthesis of high silica mordenite nanocrystals using o-phenylenediamine template.** *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 84, p. 84–96, 2005.
- MOHAMMADI, T.; PAK, A.; KARBASSIAN, M.; GOLSHAN, M. **Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane.** *Desalination*, v. 168, p. 201–205, 2004.
- MOLINER, M., MARTÍNEZ, C., CORMA, A. **Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, p. 3560–3579, 2015.

MONTGOMERY, D. C.; ***Design and Analysis of Experiments***. 4^a Ed. Jonh Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. ***X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals***. Oxford University Press, 332, 1989.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. **Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água**. *Polímeros*, v. 20, p. 121-125, 2010.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, I. N. DE L.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. **Desempenho de Membrana Sinterizada de PEUAPM na Remoção de Óleo: Efeito da Incorporação de Argila Organofílica** XIV Latin American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas - PE, 2014.

MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.74, 2010.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. ***Oil–water separation process with organoclays: a comparative analysis***. *Applied Clay Science*, v. 99, p. 237–245, 2014.

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. ***Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests***. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 5, p. 097-107, 2011.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.18, p. 15-26, 2013.

MUELLER, J.; YANVEY, C; DAVIS, R. H. ***Crossflow microfiltration of oily water***. *Journal of Membrane Science*, v. 129, p. 221-235, 1997.

MULDER, M. ***Basic Principles of Membrane Technology***, 2nd Edition. Dordrecht: Kluwer Publishers, 576, 1996.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. ***Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment - A review***. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, p. 183–202, 2016.

NABI, N.; AIMAR, P.; MEIRELES, M. ***Ultrafiltration of an olive oil mixture stabilized by na anionic surfactante***. *Journal Membrane Science*, v. 166, p. 177–188, 2000.

NAKAYE, S.; SUGIMOTO, H.; GUPTA, N. K.; GIANCHANDANI, Y. B. ***Thermally enhanced membrane gas separation***. *European Journal of Mechanics - B/Fluids*. v. 49, p. 36–49, 2015.

NATH, K. ***Membrane Separation Processes***. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2011.

NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T. D. C.; DAO, T. P.; THUAN, H. T.; BANG, D. N.; AHN,

D. H. **Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution**, v. 19, p. 640-644, 2013.

NIKKOLA J, SIEVÄNEN J, RAULIO M, WEI J, VUORINEN J TANG CY. **Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method**. *Journal of Membrane Science*, v. 450, p. 174-180, 2014.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTE, M. **Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes**. *Separation and Purification Technology*, v. 22–23, p. 417–422, 2001.

ODOM, I. E. **Smectite clay Minerals: Properties and Uses**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 311, p. 391- 409, 1984.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. **Performance of natural sodium Clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water**. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 6, p. 171-183, 2012.

OLIVEIRA, L. A. **Desenvolvimento de membranas compósitas (PEUAPM/Argila verde dura organofílica) para remoção de emulsão óleo/água**. Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 84p., 2016.

OLIVEIRA, S. V.; ARAUJO, E. M.; PEREIRA, C. M. C.; LEITE, A. M. D. **Nanocompósitos de polietileno/argila bentonítica com propriedades antichama**. *Polímeros*, v. 27, p. 91-98, 2017.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review**. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

OUMI, Y; KANAI,T; LU, B; SANO, T. **Structural and physico-chemical properties of high-silica mordenite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 101, p. 127 – 133, 2007.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Organoclays: properties, preparation and application**. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 8-24, 2008.

PAL, D.; NEOGI, S.; DE, S. **Improved antifouling characteristics of acrylonitrile co-polymer membrane by low temperature pulsed ammonia plasma in the treatment of oil–water emulsion**. *Vacuum*, v. 131, p. 293–304, 2016.

PAYRA, P.; DUTTA, P. A. K. **Zeolites: A Primer**. In: AUERBACH, S. M.M, CARRARO, K.A. DUTTA, P.K., **Handbook of Zeolite Science and Tepochnology**. Marcel Dekker Inc, 1-17, 2003.

PEREIRA, K. R. O.; HANNA, R. A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons**. *Materials Research*, v. 8, p. 77–80, 2005.

POLETTTO P, DUARTE J, THÜRMER MB, SANTOS V, ZENI M. **Characterization of Polyamide 66 membranes prepared by phase inversion using formic acid and hydrochloric acid such as solvents**. *Materials Research*, v. 14(4), p. 547-551, 2011.

PONTES JÚNIOR, A. L.; GOMES, N. D. SILVA; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. ***Efeito da Adição de Argilas Organofílicas no Desempenho de Membranas Tubulares Sinterizadas de PEUAPM para Separação de Emulsões de Água/Óleo.*** In: 7º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás – PDPETRO 2013, Aracaju, SE.

QIAO, X.; ZHANG, Z.; YU, J.; YE, X. ***Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater.*** *Desalination*, v. 225, p. 113-122, 2008.

RABIEE, H.; ALSADAT, S. M.; SOLTANIEH, M.; MOUSAVI, S. A.; GHADIMI, A. ***Gas permeation and sorption properties of poly (amide-12-b ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation.*** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 27, p. 223-239, 2015.

RAHIMPOUR, A., MADAENI, S. S. ***Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties.*** *Journal of Membrane Science*, v. 305, p. 299–312, 2007.

REYNOLDS, R. R. ***Produced water and associated issues: a manual for the independent operator.*** Norman: Oklahoma Geological Survey, v. 6, 56 p. Open-file Report, 2003.

ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. ***The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment.*** *Science of the Total Environment*, v. 356, p. 143–153, 2006.

RODRIGUES, S. C. G. ***Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água.*** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. ***Performance or organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process.*** *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 4:49-58, 2010.

ROH, S. C.; PARK, M. J.; YOO, S. H.; KIM, C. K. ***Changes in microporous structure of polyethylene membrane fabricated from PE/PTMG/paraffin ternary mixtures.*** *Journal of Membrane Science*, v. 411–412, p. 201–210, 2012.

SAADATI, J.; PAKIZEH, M. ***Separation of oil/water emulsion using a new PSf/pebax/F-MWCNT nanocomposite membrane.*** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.71, p.265-276, 2017.

SADEGHI, I.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A.; DABIR, B.; FATHIZADEH, M. ***Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions.*** *Journal of Membrane Science*, v. 430, p. 24–36, 2013.

- SAIDI, M.; MADDAHIAN, R.; FARHANIEH, B.; AFSHIN, H. **Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 112-113, p. 84-93, 2012.
- SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. **Membrane Fouling and Strategies for Cleaning and Fouling Control. Nanomaterial and Polymer Membranes Synthesis, Characterization, and Applications**. Cap. 2, p. 25–53, 2016.
- SANO, T.; WAKABAYASHI, S.; OUMI, Y.; UOZUMI, T. **Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol**. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 46, p. 67–74, 2001.
- SANTOS, E. R. F. **Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina e compósito MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas à remoção emulsão óleo/água**. Dissertação de mestrado. Campina Grande - PB, 2014.
- SANTOS, E. R.; WANG, S. H.; CORREIA, F. C.; COSTA, I. R.; SONNENBERG, V.; BURINI JUNIOR, E. C.; ONMORI, R. K. **Influência de diferentes solventes utilizados na deposição de filme de poli (9-vinilcarbazol) em dispositivos Oleds**. *Química Nova*, v. 37, p. 1-5, 2014.
- SARANYA R.; BERIL, J. S.; MOHAN, D. **Effects of polymer blend composition on membrane properties and separation performance of PEES/PEI blend membrane**. *High Performance Polymers*, p. 1-9, 2016.
- SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process**. *Desalination and Water Treatment*, v. 1, p. 1-7, 2014.
- SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. **Membrane gas separation applications in natural gas processing**. *Fuel*, v. 96, p. 15–28, 2012.
- SCOTT, K. **Handbook of industrial membrane**. Elsevier Advanced Technology, v. 945 p, 1995.
- SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. USA: Prentice Hall, 1997.
- SHAO, C.; KIM, H. Y.; LI, X.; PARK, S. J.; LEE, D. R. **Synthesis of high-silica-content mordenite with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios by using benzene-1,2-diol as additives**. *Materials Letters*, v. 56, p. 1-2, 24-29, 2002.
- SHERAZI, T. A.; SOHN, J. Y.; LEE, Y. M.; GUIVER, M. D. **Polyethylene-based radiation grafted anion-exchange membranes for alkaline fuel cells**. *Journal of Membrane*, v. 441, p. 148– 57, 2013.
- SILVA, E. L. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água**. Dissertação de mestrado. Campina Grande – PB, 71p., 2014.
- SILVA, F. M. N.; BEZERRA JÚNIOR, A. C; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação da membrana zeolítica MOR/gama-alumina por síntese hidrotérmica para aplicação em sistema contínuo de separação emulsão óleo/água**. In: 11 Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracajú.

SINFRÔNIO, F. S. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. G.; FERNANDES JR, V.J.; NOVÁK, C.; EHEN, Z. **Influence of H-ZSM-5, Al-MCM-41 and acid hybrid ZSM-5/MCM-41 on polyethylene decomposition**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 85, p. 391-399, 2006.

SINGH, R. **Introduction to Membrane Technology**. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 2ª Ed, cap. 1, p.1-80, 2015.

SINGH, R. **Water and Membrane Treatment**. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification*, 2ª Ed, cap. 2, p.81-178, 2015a.

SIVAKUMAR, M.; MALAISAMY, R.; SAJITHA, C. J.; MOHAN, D.; MOHAN, V.; RANGARAJAN, R. **Ultrafiltration application of cellulose acetate–polyurethane blend membranes**. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 1647–1651, 1999.

SIVAKUMAR, M.; MOHANASUNDARAM, A. K.; MOHAN, D.; BALU, K.; RANGARAJAN, R. **Modification of Cellulose Acetate: Its Characterization and Application as an Ultrafiltration Membrane**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, p. 1939–1946, 1998.

SOKOLOVIC, R. S.; SOKOLOVIC, S.; SEVIC, S. **Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalescer**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 410-415, 2009.

SOUTO, K. M.; CARVALHO, L. H.; LIRA, H. L. - XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Natal-RN, 2002.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 1, 2ª ed., Editora Edgard Blucher, São Paulo/SP, 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 2, 2ª ed., Editora Edgard Blücher, São Paulo/SP, 1992.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JÚNIOR, A. **Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 257-262, 2006.

SPEYBROECK, V V.; HEMELSOET, K.; JOOS, L.; WAROQUIER, M.; BELLB, R. G.; CATLOW, C. R. A. **Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry**. *Chemical Society Reviews*, v. 44, p. 7044-7111, 2015.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems**, p. 1-134, 2011.

STRATHMANN, A. **“Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities”**, *AIChE Journal*, v. 47, p. 1077-1087, 2001.

SUCHITHRA, P. S.; VAZHAYAL, L.; MOHAMED, A. P.; ANANTHAKUMAR, S. **Mesoporous organic-inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol-gel intercalation of silica-peg in betonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution**. *Chemical Engineering Journal*, v. 200, p. 589-600, 2012.

- SUN, D.; DUAN, X.; LI, W.; ZHO, D. **Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane**. *Journal of Membrane Science*, v. 146(1), p. 65-72, 1998.
- SZOSTAK, R. **Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification**. 2^a ed., Blackie Academic and Professional, London, p. 290–301, 1998.
- TAN, B. Y. L.; TAI, M. H.; JUAY, J.; LIU, Z.; SUN, D. **A study on the performance of self-cleaning oil–water separation membrane formed by various TiO₂ nanostructures**. *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 942–951, 2015.
- THE ECONOMIST. **Priceless: a survey of water**. 19-25, 42, July, 2003.
- VILAR, W. C. T. **Remoção de metal pesado (níquel) de efluentes sintéticos utilizando argila chocolate**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- VOGELSANGERA, N.; FORMOLOA, M. C.; PEZZINA, A. P. T.; SCHNEIDERA, A. L. S.; FURLANA, S. A.; BERNARDOA, H. P.; PEZZINB, S. H.; PIRESC, A. T. N.; DUEKD, E. A. R. **Blendas Biodegradáveis de Poli (3-Hidroxibutirato)/Poli(ε-Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade**, v. 6, nº 3, 2003.
- WANDERA, D.; WICKRAMASINGHE, S. R.; HUSSON, S. M. **Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water**. *Journal of Membrane Science*, v. 373, p. 178–188, 2011.
- WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. **Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite**. *Journal Colloid Interface Science*, v.280, p. 27-35, 2004.
- WANG, D.; LIU, Z.; WANG, H.; XIE, Z.; TANG, Y. **Shape-controlled synthesis of monolithic ZSM-5 zeolite with hierarchical structure and mechanical stability**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.132, p. 428–434, 2010.
- WANG, N.; HUANG, A.; CARO, J. **Improved MOF and Zeolite Membranes by Support Modification**. *Procedia Engineering*, v. 44, p. 1622–1623, 2012.
- WANG, X.; ZHANG, L.; SUN, D. A. Q. & CHEN, H. **Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method**. *Desalination*, v. 236, p. 170-178, 2009.
- WATANABE, Y. & KIMURA, K. **Membrane filtration in water and wastewater treatment**. *Desalination*, v. 225, p. 113-122, 2011.
- WEIGHALL, M. J. **Battery separator design requirements and technology improvements for the modern lead/acid battery**. *Journal of Power Sources*, v. 53, p. 273–282, 1995.
- WEISS, A. **Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. II. Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermiculit- und Montmorillonitgruppe**. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 297, p. 257 – 286, 1958.

- WEN, Q.; DI, J.; JIANG, L.; YU, J.; XUA, R. **Zeolite-coated mesh film for efficient oil–water separation**. *Chemical Science*, v. 4, p. 591-595, 2013.
- WESCHENFELDER, S. E.; MELLO, A. C. C.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. **Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Preliminary process cost estimation**. *Desalination* 360, p. 81-86, 2015.
- WIEBECK, H & HARADA, J. **Plásticos de engenharia – tecnologia e aplicações**. Artliber Editora, São Paulo, 2005.
- WU, C.; LI, A.; LI, L.; ZHANG, L.; WANG, H.; QI, X.; ZHANG, Q. **Treatment of oily water by a poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membrane**. *Desalination*, v. 225, p. 312–321, 2008.
- WU, J. J.; BUCKLEY, C. P.; O'CONNOR, J. J. **Processing of ultra-high molecular weight polyethylene: modelling the decay of fusion defects**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 80, p. 423-431, 2002.
- XI, Y.; ISHIKAWA, H.; BIN, Y.; MATSUO, M. **Positive temperature coefficient effect of LMWPE/UHMWPE blends filled with short carbon fibers**. *Carbon*, v. 42, p. 1699-1706, 2004.
- YANG, Q.; GAO, A.; XUE, L. **“Butterfly Effect” from Finite Dope Chemical Composition Variations on the Water/Oil Separation Capabilities of Super Rough Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Porous Membranes**. *Journal of Membrane Science*, v. 524, p. 197-204, 2017.
- YE, Z.; ZHU, S.; WANG, W-J.; ALSYOURI, H.; LIN, Y. S. **Morphological and mechanical properties of nascent polyethylene fibers produced via ethylene extrusion polymerization with a metallocene catalyst supported on MCM-41 particles**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 2433–2443, 2003.
- YILDIRIM, M. H.; STAMATIALIS, D.; WESSLING, M. **Dimensionally stable Nafion–polyethylene composite membranes for direct methanol fuel cell application**. *Journal of Membrane Science*, v. 321, p. 364–372, 2008.
- YUAN, X.; LI, W.; ZHU, Z.; HAN, N.; ZHANG, X. **Thermo-responsive PVDF/PSMA composite membranes with micro/nanoscale hierarchical structures for oil/water emulsion separation**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.5, p. 305-316, 2017.
- YURLOVA, L.; KRYVORUCHKO, A.; KORNILOVICH, B. **Removal of Ni (II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration**, *Desalination*, v. 144, p. 255–260, 2002.
- ZENG, J. e GUO, Z. **Superhydrophilic and underwater superoleophobic MFI zeolite-coated film for oil/water separation**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 444, p. 283-288, 2014.
- ZHANG, L.; XIE, S.; XIN, W.; LI, X.; LIU, S.; XU, L. **Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis**. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 894–900, 2011.

ZHANGA, Y.; CUI, P.; DU, T.; SHAN, L.; WANG, Y. **Development of a sulfated Y-doped nonstoichiometric zirconia/polysulfone composite membrane for treatment of wastewater containing oil.** *Separation and Purification Technology*, v.70, p. 153–159, 2009.

ZHAO, Q.; AN, Q. F.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C. **Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications.** *Journal of Membrane Science*, v.379, p. 19–45, 2011.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. **Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration.** *Separation and Purification Technology*, v. 32, p. 93–98, 2003.

ZHOU, H. **Structure-Property relationships: Model studies on melt extruded uniaxially oriented high density polyethylene films having well defined morphologies.** Dissertation for degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering Science, Virginia Institute. Blacksburg, USA, 1997.

ZHOU, Y.; JIN, X.; LINB, H.; CHENA, Z. **Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater.** *Chemical Engineering Journal*, v. 166, p. 176–183, 2011.

ZHUA, X.; TUA, W.; WEE, K. H.; BAI, R. **Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties.** *Journal of Membrane Science*, v. 466, p. 36–44, 2014.

ZUO, J.; BONYADI, S.; CHUNG, T-S. **Exploring the potential of comercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation.** *Journal of Membrane Science*, v. 497, p. 239–247, 2016.